

**Strukturelle und spektroskopische  
Untersuchungen zur  
Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung in  
Übergangsmetall-Hydrosilan-Komplexen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

**M. Sc. Petra Meixner**

Augsburg, 21.02.2017



Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Scherer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Henning Höppe

Tag der mündlichen Prüfung: 27.04.2017

„Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.“  
Albert Einstein

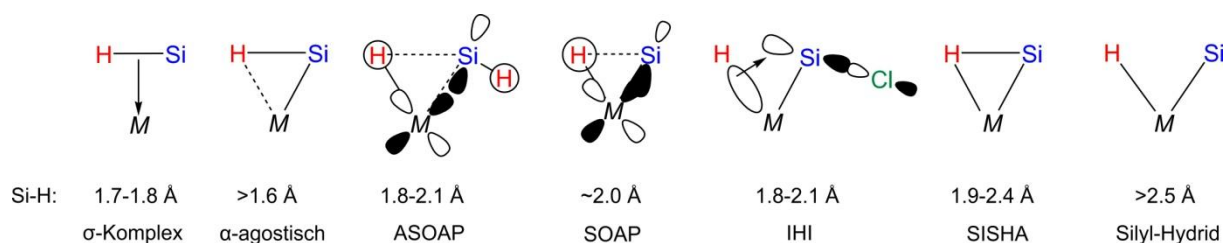
## Inhalt

1	Motivation und Zielsetzung .....	6
2	Unterschiede und Gemeinsamkeiten der untersuchten Übergangsmetall-Hydrosilan-Komplexe .....	10
2.1	Art des Liganden in trans-Stellung zum verbrückenden Wasserstoff und die Folgen für die Si-H-Bindungslänge.....	11
2.2	Zersetzungsprozesse in den Titanverbindungen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$ sowie in der Manganverbindung $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ .....	17
2.2.1	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ .....	17
2.2.2	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$ .....	23
2.2.3	$(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ .....	28
3	NMR-Kopplungskonstanten und deren Vorzeichen.....	33
3.1	Selective Population Transfer (SPT) .....	33
3.2	CORrelated Spectroscopy - COSY .....	36
3.3	Experimentelle Bestimmung des Vorzeichens der Kopplungskonstanten in verschiedenen Mangan- und Titan-Komplexen.....	38
3.3.1	$(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ .....	39
3.3.2	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$ .....	46
3.3.3	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$ .....	50
3.4	Zusammenhang zwischen $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten, Siliziumhybridisierung und Si-H-Bindungslänge .....	55
3.5	Betrachtung der Molekülorbitale, die zur Kopplungskonstante beitragen.....	58
3.6	Konsequenzen für das Katalysatordesign.....	64
3.7	Unterscheidung von klassischen und nicht-klassischen Silankomplexen mittels Si-H-Kopplungskonstante .....	66
4	Experimenteller Teil.....	69
4.1	ICP-OES-Messungen .....	69
4.2	CHNS-Elementanalyse (Elementaranalyse) .....	71
5	Titan-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ .....	72
5.1	Synthese und Charakterisierung der hergestellten Titanverbindungen .....	72

5.2	Ladungsdichtestudie an der Titanverbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ .....	76
5.3	Deuterierter Titan-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HDSiPh}_2)$ .....	84
5.3.1	Infrarot-Messungen .....	85
5.3.2	NMR-Messungen .....	88
6	Mangan-Komplex $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ .....	91
6.1	Synthese und Charakterisierung der hergestellten Mangankomplexe.....	91
6.2	NMR Messungen .....	94
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	95
8	Literaturverzeichnis.....	98
9	Liste eigener Publikationen.....	103
10	Danksagung.....	104
11	Anhang .....	106
11.1	Verwendete Abkürzungen.....	106
11.2	Übersicht über die Verbindungen .....	107
11.3	Verwendete Chemikalien .....	111
11.4	Übersicht der Set- und Isttemperaturen bei den NMR-Messungen .....	113

## 1 Motivation und Zielsetzung

In den letzten Jahrzehnten wurden nicht-klassische Übergangsmetall-Hydrosilankomplexe, die einen  $\eta^2$ -gebundenen Hydrosilanliganden aufweisen, häufig als Katalysatoren für chemische Prozesse wie die Hydrosilylierungsreaktion oder die Ziegler-Natta-Polymerisationen erforscht<sup>[1]</sup>. Das Übergangsmetall bildet dabei zusammen mit dem Silizium- und dem Wasserstoffatom in einer vereinfachten Beschreibung eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung<sup>[1]</sup>, wobei in dieser  $M, Si, H$ -Struktureinheit ( $M$  = Übergangsmetall) das verbrückende Wasserstoffatom gleichzeitig mit dem Übergangsmetall- und dem Siliziumatom wechselwirkt. Zu dieser Verbindungsklasse zählen  $\sigma$ -Silankomplexe<sup>[1][2]</sup>,  $\alpha$ -agostische Silankomplexe<sup>[3]</sup> und Komplexe, welche aus einer asymmetrischen oxidativen Addition (abgekürzt ASOAP<sup>[4][5]</sup>) sowie einer symmetrischen oxidativen Addition (SOAP<sup>[6][7]</sup>) des Hydrosilanliganden an das Metallzentrum entstanden sind. Bei den Verbindungen, welche dem Bindungsszenario ASOAP zugeordnet werden, ist im Gegensatz zu den Verbindungen, welche dem Bindungskonzept SOAP zugeordnet werden, die Si-M-Bindung noch nicht vollständig ausgebildet. Ebenso werden Komplexe, welche eine hypervalente Wechselwirkung zwischen der M-H-Bindung und der Silylgruppe aufweisen (IHI = interligand hypervalent interactions<sup>[8]</sup>) und Hydrosilanverbindungen, die eine sekundäre Wechselwirkung zwischen einem Silizium- und einem Wasserstoffatom aufweisen (SISHA = secondary interactions between a silicon and hydrogen atom<sup>[9]</sup>) als nicht-klassische Komplexe bezeichnet. Von diesen nicht-klassischen Hydrosilanverbindungen unterscheiden sich klassische Silyl-Hydrid-Komplexe<sup>[10][11]</sup>, welche keine direkte Silizium-Wasserstoffbindung aufweisen. Gängige Vertreter, die Zwischenstufen auf dem Weg vom  $\sigma$ -Silankomplex zum oxidativen Additionsprodukt des Hydrosilanliganden darstellen, sind in Abbildung 1 und Tabelle 1 angegeben.



**Abbildung 1.** Verschiedene mögliche Bindungsszenarien in Übergangsmetall ( $M$ )-Hydrosilankomplexen<sup>[1][12]</sup> auf dem Reaktionsweg vom  $\sigma$ -Hydrosilankomplex zum klassischen Silyl-Hydrid-Komplex mit charakteristischen Silizium-Wasserstoff-Bindungslängen in Å.

**Tabelle 1.** Zuordnung einiger konkreter Beispiolverbindungen zu den nicht-klassischen Bindungsszenarien (**1-6**) in nicht-klassischen Übergangsmetall-Hydrosilankomplexen sowie in klassischen Silyl-Hydrid-Komplexen (**7, 8**).

Wechselwirkung	Beispiolverbindung	Literatur
$\sigma$ -Silankomplex	(MeCp)Mn(CO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub> ) ( <b>1</b> )	[1][2]
$\alpha$ -agostisch	Cp <sub>2</sub> Hf(SiHMe <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> )B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>2</b> )	[1][3]
ASOAP	Cp <sub>2</sub> Ti(PMe <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub> ) ( <b>3</b> )	[4][5][13]
SOAP	Ni( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (HSiMePh <sub>2</sub> ) ( <b>4</b> )	[6][7]
IHI	Cp <sub>2</sub> Ti(PMe <sub>3</sub> )(HSiCl <sub>3</sub> ) ( <b>5</b> )	[8]
SISHA	(Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> H <sub>3</sub> RuSiMeCl <sub>2</sub> ( <b>6</b> )	[1][14]
Silyl-Hydrid	(Me <sub>5</sub> Cp)Ir(H) <sub>2</sub> (SiEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>7</b> )	[10]
Silyl-Hydrid	(PMe <sub>2</sub> Ph)Fe(H)(SiPh <sub>3</sub> )(CO) <sub>3</sub> ( <b>8</b> )	[11]

Als einer der wichtigsten Kontrollparameter für die Einsatzfähigkeit als Katalysator wird die Aktivierung der Silizium-Wasserstoffbindung angesehen. Hierbei wird zwischen Übergangsmetallen mit d<sup>0</sup>- beziehungsweise d<sup>n</sup>-Konfiguration (n>0) unterschieden. Da aus dem Dewar-Chatt-Duncanson Modell ersichtlich ist, dass ein essentieller Mechanismus die  $\pi$ -Rückbindung ist, scheint diese Unterscheidung sinnvoll. Übergangsmetalle, welche keine oder nur sehr wenige d-Elektronen besitzen können deshalb formal nur wenig zur  $\pi$ -Rückbindung beitragen. Im Gegensatz dazu weisen Übergangsmetalle mit d<sup>n</sup>-Konfiguration (nahezu) vollbesetzte d-Orbitale auf und deshalb kann die  $\pi$ -Rückbindung deutlich stärker ausgeprägt sein.

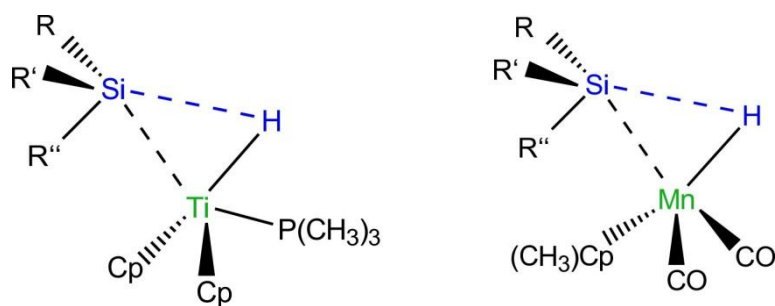
Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss des Übergangsmetalls auf die Silizium-Wasserstoffbindungslänge sowie die Größe und das Vorzeichen der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten im NMR untersucht werden. Dadurch können neue Informationen über die Si-H-Bindungsaktivierung in katalytisch aktiven Spezies und einigen Zwischenstufen in Lösung gewonnen werden, welche durch theoretische Rechnungen nicht direkt zugänglich gewesen wären.

Als Vertreter für einen frühen Übergangsmetall-Hydrosilankomplex wurden d<sup>0</sup>- beziehungsweise d<sup>2</sup>-konfigurierte Titanverbindungen (zum Beispiel Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **3** mit Titan in d<sup>2</sup>-Konfiguration<sup>[12]</sup>) ausgewählt. Als Referenzsysteme für Hydrosilankomplexe in niedrigen Oxidationsstufen, in denen die  $M \rightarrow (\text{H-Si}) \pi$ -Rückbindung aufgrund der großen Elektronendichte am Metall dominant ist, wurden d<sup>6</sup>-konfigurierte Mangan-Komplexe (zum Beispiel (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1**) analysiert. Neben dem Metallzentrum selbst stellen auch die Substituenten am Siliziumatom wichtige Parameter dar, die sich auf die Silizium-Wasserstoffbindungslänge und die spektroskopischen Eigenschaften auswirken

können. Der Einfluss dieser Liganden auf die Aktivierung der Si-H-Bindung, besonders bezüglich deren Elektronegativität, sollen hier ebenfalls untersucht werden.

Die in Tabelle 1 beispielhaft aufgelisteten Verbindungen **1-8** zeigen eine deutliche Si-H-Bindungsaktivierung im Vergleich zu der Si-H-Bindungslänge in unkoordiniertem  $\text{SiH}_4$  mit  $1.48 \text{ \AA}^{[4]}$  und können deshalb als mögliche Katalysatoren für verschiedene Prozesse, wie Hydrosilylierung, dehydrierende Kupplung von Silanen und andere Reaktionen, die durch das Metallzentrum zu aktivieren sind, angesehen werden. Die aktivierte Bindung ist im Gegensatz zur nicht-aktivierten Bindung geschwächt und kann durch Zufuhr von wenig Energie zum Bruch gebracht werden, was die oben genannten Prozesse initiiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst der Hydrosilankomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{Me} = \text{CH}_3$ ;  $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ ), der als asymmetrisches oxidatives Additionsprodukt (ASOAP)<sup>[4][5]</sup> angesehen werden kann und der durch einen Abbauprozess mittels einer formellen Abspaltung eines Wasserstoffatoms gebildete Silylkomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  (**9**) als Vertreter eines Silyl-Hydrid-Komplexes untersucht. Im weiteren Verlauf wurde die Elektronegativität der Substituenten am Hydrosilanliganden variiert. Substituenten mit niedriger Elektronegativität wie Wasserstoff, Methyl und Phenyl wurden schrittweise durch deutlich stärker elektronegative Chloro- beziehungsweise Bromoliganden ersetzt. Als zweite Gruppe von Übergangsmetall-Hydrosilankomplexen wurden die von Schubert *et al.*<sup>[2]</sup> beschriebenen Mangankomplexe  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiR}_3)$  ( $\text{R} = \text{H, Cl, Me (CH}_3\text{), Ph (C}_6\text{H}_5\text{)}$ ) untersucht. Hierbei wurden ebenfalls die Abbauprozesse beim Erwärmen beziehungsweise Lagern der Verbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1** betrachtet.



**Abbildung 2.** Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Titan- und Manganverbindungen. Dabei stehen R, R' und R'' für H, Cl, CH<sub>3</sub>, D und Ph.

Bislang wurde in der Literatur postuliert, dass die Präsenz elektronegativer Substituenten am Siliziumatom des Hydrosilanliganden die Si-H-Bindungslänge in den  $\eta^2$ -(Si-H)-Einheiten zunächst verkürzt und bei höheren Substitutionsgraden verlängert. Allerdings stellte sich im Laufe dieser Arbeit heraus, dass diese Vorstellung zum Teil auf Artefakten früherer Arbeiten

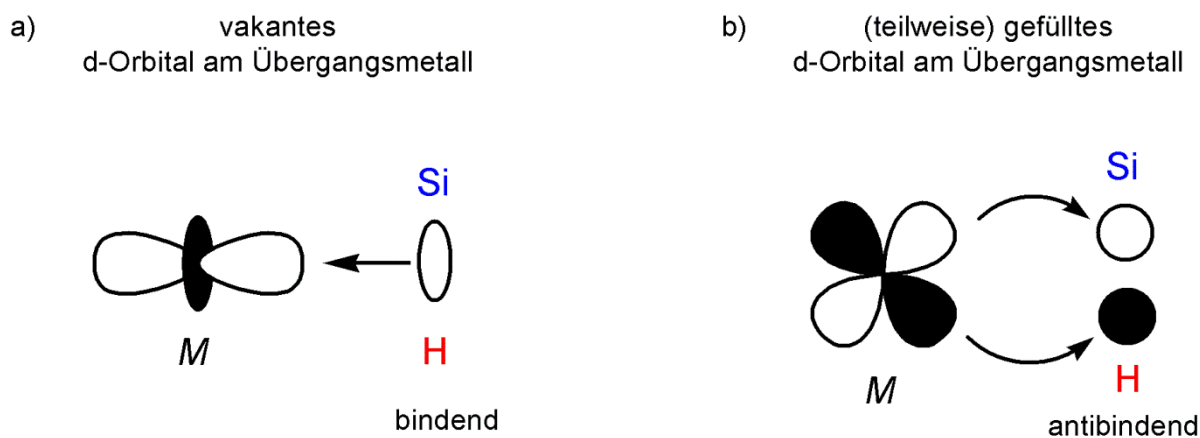


basierte (siehe Kapitel 2.1). Deshalb wurde die Fragestellung, ob es ein vereinheitlichendes Bindungskonzept für die nicht-klassischen Hydrosilankomplexe gibt oder in wie weit eine Unterscheidung von Hydrosilankomplexen in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten am Siliziumatom notwendig ist, das Ziel dieser Arbeit. Ein besonderes Augenmerk wird hierbei auf das von Ignatov *et al.*<sup>[8]</sup> publizierte Bindungskonzept IHI (Interligand hypervalent interactions) gelegt. Bei diesem auf einem Konzept von Crabtree *et al.*<sup>[15]</sup> basierendem Bindungskonzept wird Elektronendichte aus dem bindenden  $\sigma(\text{Ti-H})$ -Orbital in das antibindende  $\sigma^*(\text{Si-X})$ -Orbital ( $X$ =Wasserstoff, Halogen) übertragen. Dabei ist dieser Prozess umso stärker, je elektronegativer der Substituent  $X$  ist, da dann der Beitrag des Siliziumatoms zum  $\sigma^*(\text{Si-X})$ -Orbital steigt. Laut diesem Bindungskonzept zeigt ein negatives Vorzeichen der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante bei NMR-Studien an, dass eine kovalente Si-H-Bindung vorliegt, was auf das Vorhandensein des IHI-Effekts schließen lässt. Beim Versuch die angegebenen  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten von Ignatov *et al.*<sup>[8]</sup> im Experiment zu reproduzieren, traten jedoch widersprüchliche Ergebnisse auf. Durch theoretische Rechnungen, die am Lehrstuhl CPM an der Universität Augsburg durchgeführt wurden, konnte eine fehlerhafte Vorzeichenbestimmung in der Literatur<sup>[8]</sup> festgestellt werden. Die in der Literatur beschriebene Messmethode konnte von uns nicht nachvollzogen und reproduziert werden und stellt eine mögliche Ursache für den Vorzeichenfehler dar. Somit verfolgten wir einen neuen Ansatz zur Vorzeichenbestimmung, der mit den theoretischen Rechnungen übereinstimmende Ergebnisse lieferte.

## 2 Unterschiede und Gemeinsamkeiten der untersuchten Übergangsmetall-Hydrosilan-Komplexe

Da die Aktivierung in Form einer verlängerten Silizium-Wasserstoffbindung von der Anzahl der am Metallzentrum vorhandenen d-Elektronen abhängen kann, werden die Übergangsmetallelemente häufig nach dieser  $d^n$ -Konfiguration unterschieden. Als Vertreter der Übergangsmetalle mit kleinem Wert für  $n$  wurde im Rahmen dieser Arbeit Titan mit der Elektronenkonfiguration im Normalzustand von  $[\text{Ar}]4s^23d^2$  als Metallzentrum gewählt. Der in dieser Arbeit untersuchte Titankomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** weist, wenn der Hydrosilanligand formal als  $\sigma$ -gebundener Ligand charakterisiert wird, eine  $d^2$ -Konfiguration auf und ist somit zur  $M \rightarrow L-\pi$ -Rückbindung befähigt. Als Zentralmetall für einen elektronenreichen Hydrosilankomplex wurde Mangan ( $[\text{Ar}]4s^23d^5$ ) eingesetzt und weist beispielsweise in  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1** eine  $d^6$ -Konfiguration auf.

Die Unterscheidung der Übergangsmetalle nach ihrer d-Elektronenkonfiguration ist dann entscheidend, wenn man sich die beiden Hauptbindungskomponenten, die zur Aufweitung der Si-H-Bindung führen, im Dewar-Chatt-Duncanson-Modell<sup>[16][17][18]</sup> betrachtet.



**Abbildung 3.** Schematische Darstellung der Elektronentransfervorgänge im Dewar-Chatt-Duncanson-Modell. Teilabbildung a) Elektronendichte wird hierbei von einem bindenden Orbital der Si-H-Bindung in ein leeres d-Orbital am Metallzentrum übertragen; Teilabbildung b) aus einem (teilweise) gefüllten d-Orbital am Metallzentrum wird Elektronendichte in das antibindende Orbital der Si-H-Bindung übertragen.

Die erste Bindungskomponente ist hierbei die  $\sigma$ -Donation. Dabei wird Elektronendichte aus dem bindenden  $\sigma$ -Orbital der Si-H-Bindung in ein vakantes d-Orbital am Metallzentrum übertragen. Die Verminderung der bindenden Elektronendichte der Si-H-Bindung ist dann für die Verlängerung der Bindung verantwortlich. Bei der zweiten Komponente, der  $\pi$ -Rückbindung, wird Elektronendichte aus einem gefüllten d-Orbital des Metallatoms in das antibindende Orbital der Si-H-Bindung verschoben und so der antibindende Charakter verstärkt, was ebenfalls zur Elongation der entsprechenden Bindung führt<sup>[15]</sup>. Der Beitrag zur  $\pi$ -Rückbindung

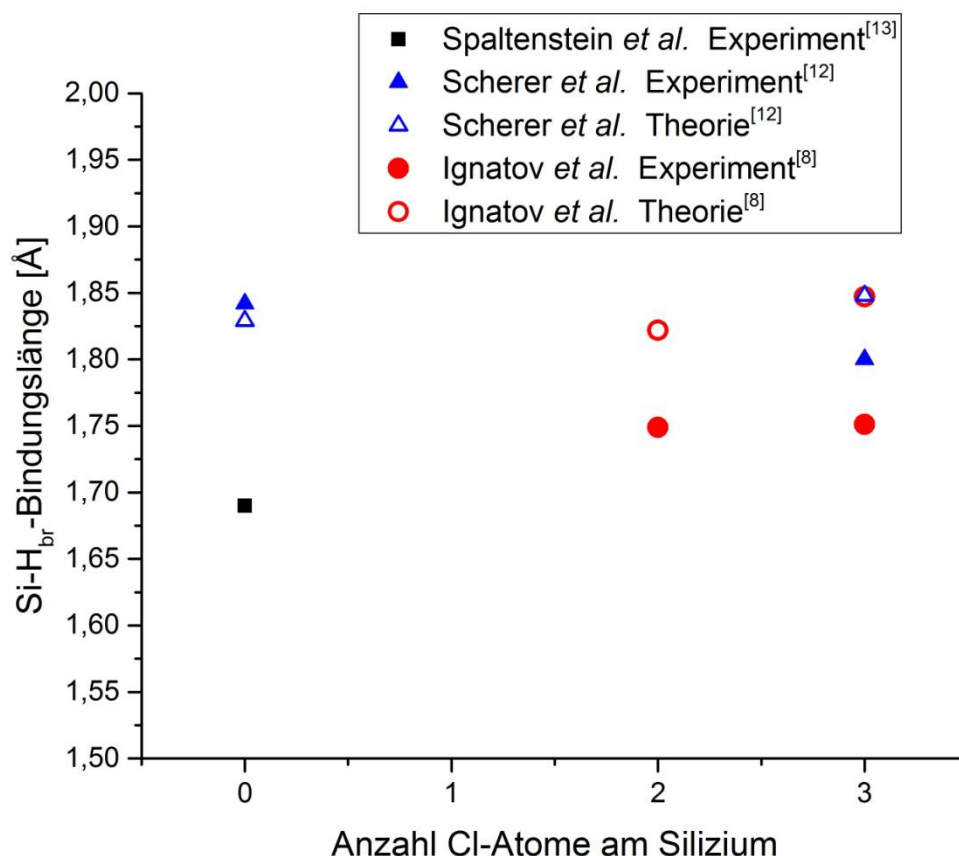
ist jedoch abhängig davon, wie viele d-Elektronen am Metall zur Verfügung stehen und ist im Falle von elektronenreichen Metallatomen dominant. Dies sind in der Regel Übergangsmetallkomplexe der späten Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen und bei Abwesenheit stark elektronenziehender Liganden, wie zum Beispiel Carbonylliganden, welche als Lewisäuren agieren.

## 2.1 Art des Liganden in trans-Stellung zum verbrückenden Wasserstoff und die Folgen für die Si-H-Bindungslänge

Bei der von Spaltenstein *et al.*<sup>[13]</sup> untersuchten Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** befindet sich das zweite Wasserstoffatom in trans-Stellung zum verbrückenden Wasserstoff in der Ti-Si-H-Ebene. Aus Einkristallröntgendiffraktionsexperimenten konnten die Autoren einen Si-H-Bindungsabstand von 1.69 Å bestimmen. Aufbauend auf dieser Veröffentlichung wurden etwa 10 Jahre später von Ignatov *et al.*<sup>[8]</sup> die verwandten Komplexe  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiRR}'\text{R}'')$  untersucht, bei denen mindestens einer der drei Reste R, R' oder R'' ein Chlorsubstituent ist. Bei den von Ignatov *et al.* mit DFT<sup>[8]</sup> durchgeführten theoretischen Rechnungen konnten für die Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) Si-H<sub>br</sub>-Bindungslängen von 1.840 Å für die Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_3)$  (**10**), 1.805 Å für  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_2\text{Cl})$  (**11**), 1.822 Å für  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMeCl}_2)$  (**12**) beziehungsweise 1.847 Å für  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** bestimmt werden. Diese berechneten Si-H-Bindungslängen in den Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **10-12** und **5** sind jedoch kürzer als der von mir bestimmte experimentelle Wert von 1.842 Å in Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3**<sup>[12]</sup>. Die von Ignatov *et al.*<sup>[8]</sup> beschriebene Verlängerung der Silizium-Wasserstoff-Bindungslänge im Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_2\text{Cl})$  **11** kann nur im Vergleich mit der ursprünglich publizierten Bindungslänge mit 1.69 Å<sup>[13]</sup> im System  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** gefunden werden. Hierbei handelt es sich jedoch nur um ein Artefakt, das aus einer fälschlicherweise zu kurzen Si-H-Bindungslänge bei Spaltenstein *et al.*<sup>[13]</sup> resultiert. Eine graphische Darstellung befindet sich in Abbildung 4. Diese scheinbare Bindungsverlängerung um 0.13 Å veranlasste die Gruppe um Ignatov, ein neues Bindungskonzept namens IHI (Interligand Hypervalent Interactions)<sup>[8]</sup> vorzustellen. Eine Bindungslängenisomerie<sup>[19]</sup> sowie die falsche Identität des verbrückenden Wasserstoffatoms<sup>[20]</sup> konnten ausgeschlossen werden. So blieb als eine weitere mögliche Ursache für diesen Effekt eine bisher nicht berücksichtigte Kokristallisation als Verunreinigung im Kristall<sup>[12]</sup>. Alle von mir mit hochauflösenden Einkristallröntgendiffraktionsexperimenten untersuchten Kristalle wiesen zumindest als Indiz in unmittelbarer Nähe zur Si-H<sub>br</sub>-Bindung (als H<sub>br</sub> wird in dieser Arbeit das verbrückende Wasserstoffatom bezeichnet) eine hohe Restelektronendichte auf, die auch durch eine Modellierung mit dem Multipolmodell im Falle der durchgeführten Ladungsdichtestudien nicht beschrieben werden konnte. Erst durch die Betrachtung einer Kokristallisation von

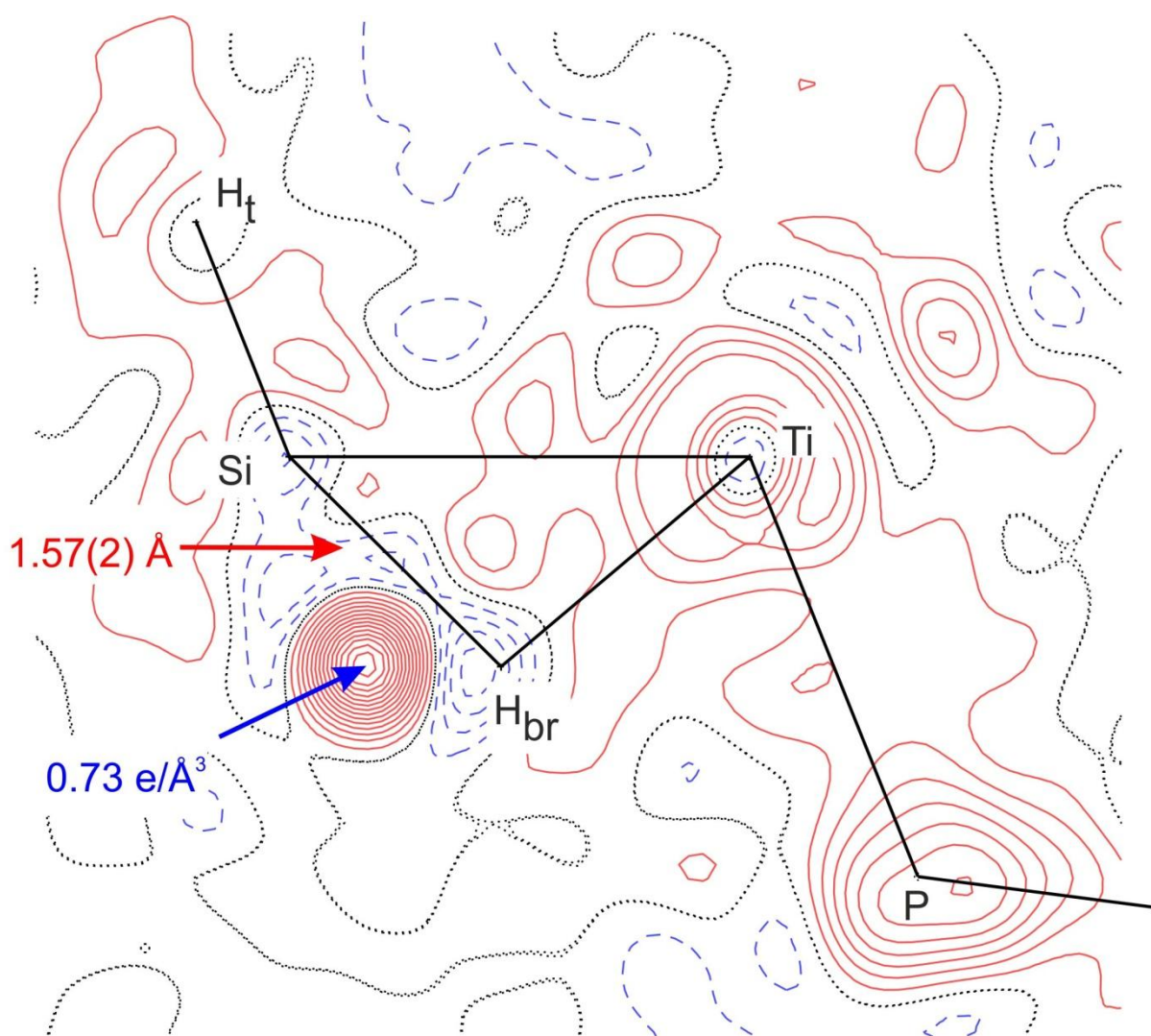
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9**, welches sich stets als Zersetzungsprodukt durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus dem ursprünglichen Komplex bildet, konnten die Restelektronendichten beschrieben werden<sup>[12]</sup>.

Durch die Beschreibung dieser Restelektronendichte mittels eines Modells, das die Kokristallisation zumindest in der Umgebung der verbrückenden Si-H-Bindung durch eine Überlagerung mit dem Siliziumatom von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** berücksichtigt, konnte auch die zunächst fälschlicherweise verkürzte Si-H-Bindungslänge richtig aufgelöst werden. Ohne Betrachtung der Restelektronendichte in der Nähe der Si-H-Bindung sorgt diese erhöhte Ladung dafür, dass während der Least-Squares-Zyklen der Verfeinerungen die Silizium-Wasserstoffbindungslänge verkürzt wird, um möglichst viel der Elektronendichte beschreiben zu können. Durch die Mitbetrachtung des Kokristalls  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** kann dieser Fehler behoben werden und so eine korrekte Bindungslänge ermittelt werden.

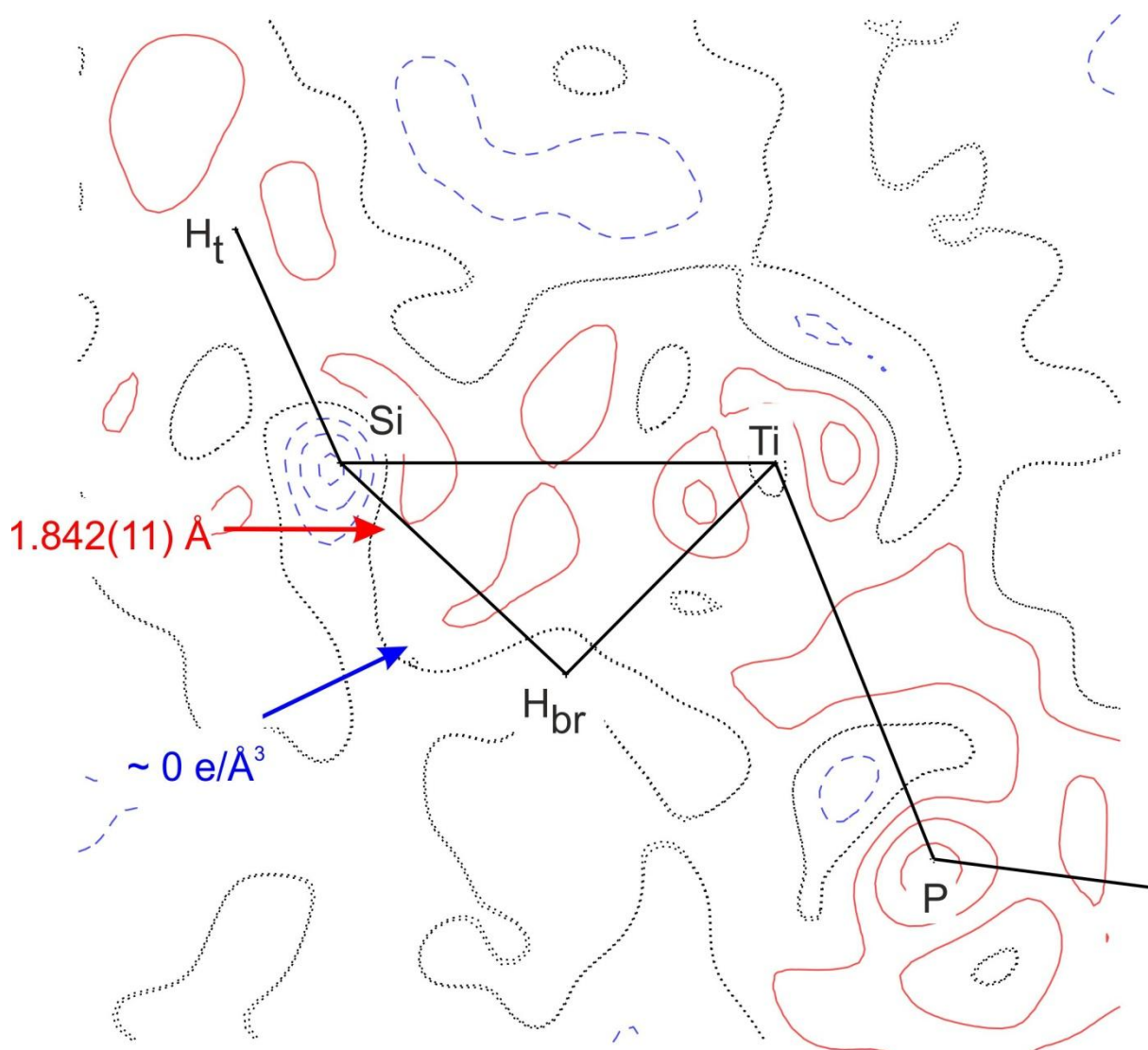


**Abbildung 4.** Grafische Übersicht über die publizierten experimentellen Si-H-Bindungslängen in den verwandten Titankomplexen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** (Spaltenstein et al.<sup>[13]</sup>, Scherer et al.<sup>[12]</sup>),  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMeCl}_2)$  **12** und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** (Ignatov et al.<sup>[8]</sup>, Scherer et al.<sup>[12]</sup>). Bei der Messung der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** von Scherer et al.<sup>[12]</sup> wurde die partielle Kokristallisation von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** (3.5%) berücksichtigt.

Abbildung 5 und Abbildung 6 zeigen die Restelektronendichtekarten der Ti-Si-H<sub>br</sub>-Ebene für die Verbindung Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **3**, die aus der Röntgenladungsdichtestudie erhalten wurden. In Abbildung 5 ist der hohe Restelektronendichtepeak in der Nähe zur Si-H<sub>br</sub>-Bindung mit einem Wert von  $\rho(\mathbf{r}) = 0.73 \text{ e}/\text{\AA}^3$  deutlich zu erkennen. Aus diesen Daten ergibt sich eine Si-H<sub>br</sub>-Bindungslänge von 1.57(2) Å. Wird die Kokristallisation von Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)(HSiPh<sub>2</sub>) **9** mit wenigen Prozent berücksichtigt, lässt sich mit dem identischen Datensatz die erhöhte Restelektronendichte vollständig beschreiben. Ohne weitere Parameter zu verändern, erhält man mit dem identischen Datensatz eine Si-H<sub>br</sub>-Bindungslänge von 1.842(11) Å.



**Abbildung 5.** Experimentelle Restelektronendichtekarte von Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **3** nach der Anwendung des Multipolmodells ohne Berücksichtigung der Ti(III)-Verunreinigung Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)(HSiPh<sub>2</sub>) **9**. Die Silizium-Wasserstoff-Bindungslänge ist in Rot angegeben und die Restelektronendichte des Peaks in Blau. Konturlinien wurden bei  $\pm 0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$  gezeichnet.



**Abbildung 6.** Experimentelle Restelektronendichtekarte von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** nach der Anwendung des Multipolmodells mit Berücksichtigung der Ti(III)-Verunreinigung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** mit einem Anteil von etwa 3.5%. Die Silizium-Wasserstoff-Bindungslänge ist in Rot angegeben und die Restelektronendichte des Peaks in Blau. Konturlinien wurden bei  $\pm 0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$  gezeichnet.

Die Bestimmung des Gehaltes der Titan(III)-Spezies erfolgte über die Verfeinerung einer freien Variablen während der Shelx-Verfeinerung, die dem Besetzungsfaktor eines zweiten Siliziumatoms, das sich auf der Position des Restelektronenpeaks befindet, entspricht. Alternativ wurde der Gehalt an paramagnetischer Titan(III)-Verbindung mit Hilfe einer magnetischen SQUID-Messung bestimmt. Der paramagnetische Anteil beträgt hierbei 4.1% und liegt damit auf einem vergleichbaren Niveau mit den Röntgenmessungen (Auflistung in Tabelle 2). Die Unterschiede innerhalb einer Probe können darauf zurückgeführt werden, dass die Einkristallröntgendiffraktionsmessung nur einen einzelnen Einkristall der Probe betrachtet, während die SQUID-Messung an einer deutlich größeren Probenmenge durchgeführt wurde, was eine bessere statische Aussage über die Probe zulässt.

In Tabelle 2 sind die Si-H-Bindungslängen mit und ohne Berücksichtigung der Kokristallisation von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** in Abhängigkeit des prozentualen Anteils an Ti(III)-Verunreinigung aufgelistet.

**Tabelle 2.** Übersicht über die Bindungslänge der Silizium-Wasserstoff-Bindung in Abhängigkeit von dem prozentualen Anteil der Titan(III)-Verunreinigung in verschiedenen Ansätzen von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3**. Der Anteil der Verunreinigung wurde durch Verfeinerungen (independent atom model, IAM) [21][22] ( $d = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ) (Mess Temperatur 100 K) bestimmt. Dazu wurde ein Fremdatom an der Position der maximalen Restelektronendichte<sup>1</sup> eingefügt und dessen Anteil über eine zusätzliche freie Variable bestimmt. Die Bindungslängen wurden graphisch mit dem Programm Diamond [23] bestimmt.

Anteil der Ti(III)-Verunreinigung (Kokristallisation von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$ <b>9</b> ) [%]	Si-H-Bindungslänge <b>ohne</b> Berücksichtigung der Kokristallisation von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$ <b>9</b> [Å]	Si-H-Bindungslänge <b>unter</b> Berücksichtigung der Kokristallisation von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$ <b>9</b> [Å]
1.97	1.7344(0)	1.7906(0)
2.34	1.7713(0)	1.8099(0)
2.88	1.5714(0)	1.7861(0)
6.55	1.3622(1)	1.8540(1)

Diese Auflistung zeigt deutlich, dass selbst ohne Einführung eines Chlorsubstituenten am Hydrosilan eine Si-H-Bindungslänge im Kristall erreicht wird, die auf einem vergleichbaren Niveau mit der von Ignatov *et al.* publizierten Bindungslänge für  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_2\text{Cl})$  **11** von  $1.805 \text{ \AA}$  liegt<sup>[8]</sup>. Die Aussage, dass die Einführung eines Halogensubstituenten in trans-Position zum verbrückenden Wasserstoff die Aufweitung der Si-H-Bindungslänge verursacht, ist somit nicht länger haltbar.

Dass der Einfluss der eingefügten Chloratome nicht der alleinige Einflussparameter für eine interligand hypervalent interaction (IHI) ist, zeigt sich bereits bei der genauen Betrachtung der von Ignatov *et al.*<sup>[8]</sup> publizierten Anforderungen an die Veränderungen ausgewählter Bindungslängen in den Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **10-12** und **5**. So fordern die Autoren, dass sich mit steigender Zahl an Chlorsubstituenten die Ti-H- und die Si-Cl-Bindungslängen verlängern, während sich die Ti-Si- und Si-H-Bindungslängen verkürzen<sup>[24][25][26][27][28][29]</sup>.

Allerdings fällt hierbei auf, dass die angegebenen Trends nur teilweise aus den publizierten berechneten Werten ablesbar sind. Lediglich für die Titan-Silizium-Bindung kann man eine

<sup>1</sup> Zum Zeitpunkt der Bestimmung der prozentualen Verunreinigung wurde noch von einer chlorhaltigen Spezies ausgegangen und daher zunächst ein Chloratom als Dummyatom verwendet. In der finalen Verfeinerung wurde die Restelektronendichte durch ein Siliziumatom an der entsprechenden Position approximiert. Auf die Auswertung hat die Art des Dummyatoms jedoch keinen relevanten Einfluss.



Verkürzung des Abstandes in der Serie von 0 bis 3 Chloratomen am Hydrosilan beobachten, die allerdings auch durch das ASOAP-Modell von Scherer *et al.*<sup>[4]</sup> erklärt werden kann.

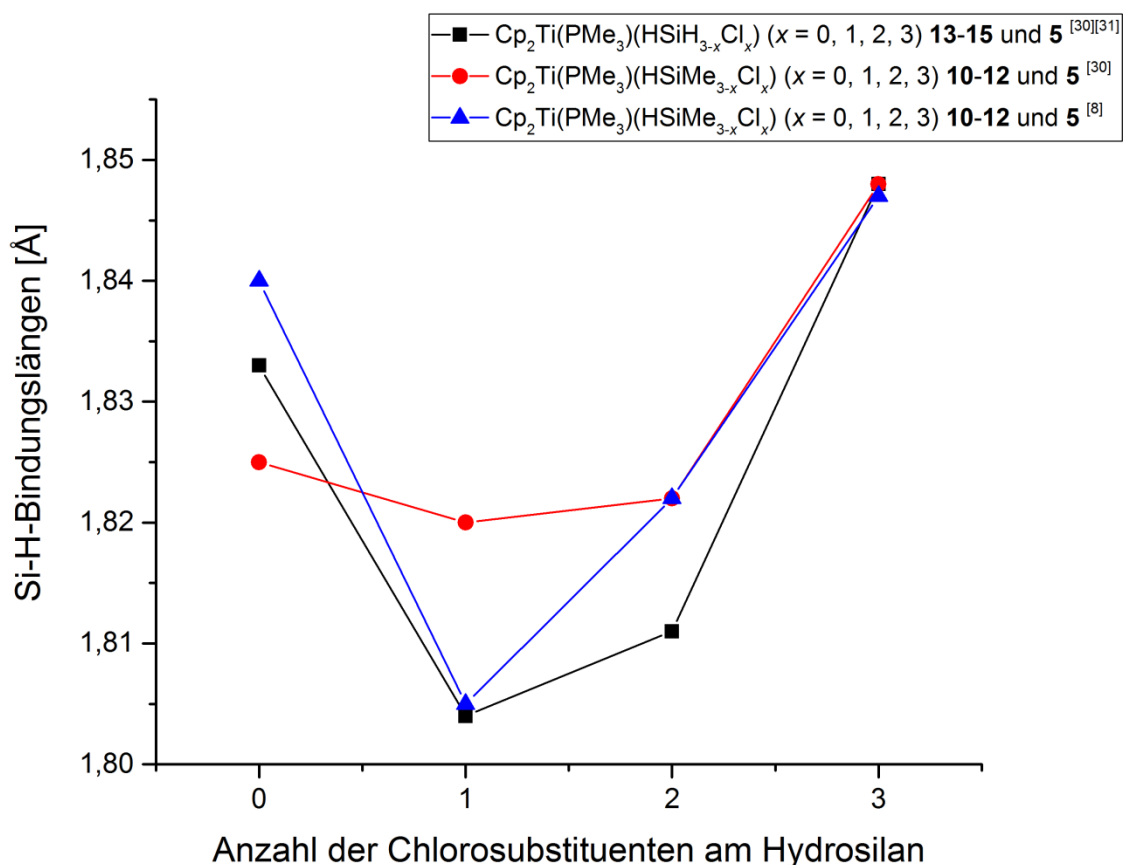
**Tabelle 3.** Auflistung ausgewählter, berechneter Bindungslängen in den Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **10-12** und **5** sowie Angabe des erwarteten Trends der Bindungslängen bei Variation der Anzahl der Chloratome sowie des beobachteten Trends bei der Auswertung der publizierten Bindungslängen<sup>[8]</sup>.

Reste am Hydrosilan- liganden	Ti-Si-Bindungs- länge [Å]	Si-H-Bindungs- länge [Å]	Ti-H-Bindungs- länge [Å]	Si-Cl-Bindungs- länge [Å]
Me, Me, Me ( $x = 0$ ) <b>10</b>	2.658	1.84	1.742	-
Me, Me, Cl ( $x = 1$ ) <b>11</b>	2.581	1.805	1.759	2.292
Me, Cl, Cl ( $x = 2$ ) <b>12</b>	2.535	1.822	1.755	2.259
Cl, Cl, Cl ( $x = 3$ ) <b>5</b>	2.520	1.847	1.754	2.225
vorhergesagter Trend in <sup>[8]</sup> für $x = 0 \rightarrow 3$	Verkürzung	Verkürzung	Verlängerung	Verlängerung
beobachteter Trend für $x = 0 \rightarrow 3$	Verkürzung	Verkürzung beim Einfügen des ersten Chloratoms, danach Verlängerung	Verlängerung beim Einfügen des ersten Chloratoms, danach leichte Verkürzung	Verkürzung

Tabelle 3 liefert hiermit schon den ersten Hinweis darauf, dass die Einführung eines elektronegativen Substituenten wie Chlor am Hydrosilanliganden nicht den von Ignatov *et al.*<sup>[8]</sup> vorhergesagten direkten Einfluss auf den Komplex hat und somit das neue Bindungskonzept IHI (interligand hypervalent interactions) rechtfertigt.

In Abbildung 7 sind die berechneten Silizium-Wasserstoff-Bindungslängen der Serien  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **10-12** und **5** sowie  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiH}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) (**13, 14, 15**) und **5** grafisch aufgetragen. Wie schon aus Tabelle 3 ersichtlich, zeigt sich für beide Serien an Verbindungen, sowie bei beiden Arbeitsgruppen (Ignatov *et al.*<sup>[8]</sup> und Scherer *et al.*<sup>[30]</sup>), welche die Rechnungen durchgeführt haben, der gleiche Trend. Bei der Einführung des ersten Chloratoms in trans-Position zum verbrückenden Wasserstoff verringert sich die Si-H<sub>br</sub>-Bindungslänge deutlich. Bei der Einführung weiterer Chloratome ist eine stetige Zunahme der Si-H<sub>br</sub>-Bindungslänge erkennbar.





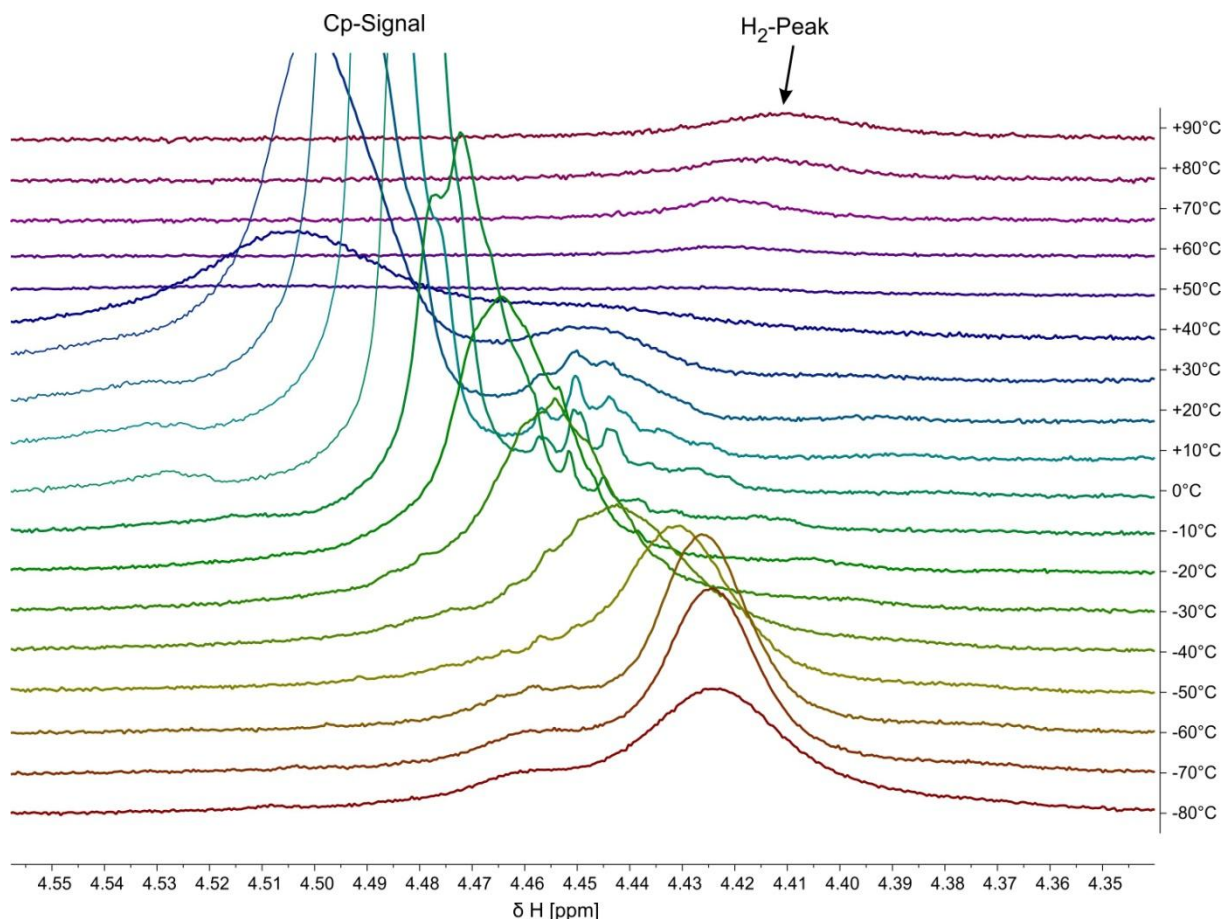
**Abbildung 7.** Es sind die berechneten (Ignatov *et al.* [8]; DFT, Scherer *et al.* [30] und Barquera—Lozada [31]; Programm: ADF [32]; Funktional: PBE0 [33][34]; Basissatz: T2ZP [35]; relativistische Korrekturen: ZORA [36][37][38]) Silizium-Wasserstoff-Bindungslängen der Serien  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **10-12** und **5** beziehungsweise  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiH}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **13-15** und **5** aufgetragen.

## 2.2 Zersetzungsprozesse in den Titanverbindungen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$ sowie in der Manganverbindung $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$

### 2.2.1 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$

Wie bereits oben und in einer bereits veröffentlichten Publikation [12] beschrieben, konnte bei der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** eine Abspaltung des verbrückenden Wasserstoffs  $\text{H}_{\text{br}}$  mit Hilfe der Einkristallröntgendiffraktion sowie IR-Messungen indirekt beobachtet werden. Zwar konnte der freiwerdende Wasserstoff selbst mit diesen Methoden nicht nachgewiesen werden, doch konnte das Zersetzungsprodukt als violette Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** mittels hochauflösender Einkristallröntgendiffraktionsexperimente direkt nachgewiesen werden. Bei der thermischen Zersetzung der Verbindung in einem Hochdruck-NMR-Röhrchen konnten kleine Mengen von elementarem Wasserstoff als zweites Zersetzungsprodukt nachgewiesen

werden. Allerdings ist die Auswertung der Spektren aufgrund des paramagnetischen Abbauproduktes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** und der dadurch bedingten Peakverbreiterungen erschwert.



**Abbildung 8.** Die deuterierte Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2(\text{HDSiPh}_2)$  (**16**) wurde in deuteriertem Toluol gelöst und von  $-80^\circ\text{C}$  auf  $+90^\circ\text{C}$  in einem Hochdruck-NMR-Röhrchen aufgeheizt. Dabei konnte ab einer Temperatur von  $+60^\circ\text{C}$  ein neu auftretendes Signal bei 4.41 ppm beobachtet werden, welches einen starken Hinweis auf Wasserstoff als  $\text{H}_2$  (Literaturwert Fulmer *et al.*: 4.50 ppm<sup>[39]</sup>) liefert.

Deshalb wurde versucht, den entstehenden Wasserstoff getrennt von dem paramagnetischen Abbauprodukt aufzufangen und isoliert zu messen.

Es wurden mehrere Versuche dazu durchgeführt:

- Überkondensieren des entstehenden Wasserstoffs von einem NMR-Röhrchen in ein zweites Röhrchen mit Hilfe einer Teflonkanüle

Dazu wurde die Ausgangsverbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** in einem NMR-Röhrchen mit Septum in der Verschlusskappe in deuteriertem Toluol gelöst und mit einer kurzen Teflonkanüle mit einem zweiten NMR-Röhrchen (ebenfalls mit Septum in der Verschlusskappe), das mit reinem deuteriertem Toluol gefüllt war, verbunden. Alle Verbindungsstellen wurden sorgfältig mit Parafilm verschlossen. Beim Erhitzen des Röhrchens, das den Titankomplex enthält,

konnte sowohl eine Farbveränderung von gelb-orange nach violett, sowie Gasbläschen im zweiten NMR-Röhrchen beobachtet werden. Dabei wurde versucht, das Gas in Toluol bei Raumtemperatur, sowie bei etwa  $-30^{\circ}\text{C}$  aufzufangen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Kanüle entfernt und das Röhrchen in dem die Gasblasen aufgefangen wurden, im NMR-Spektrometer gemessen. Leider konnte auch bei wiederholter Durchführung des Versuchs kein Wasserstoff nachgewiesen werden. Die Verbindungsstellen waren höchstwahrscheinlich nicht dicht genug, um den sehr flüchtigen Wasserstoff aufzuhalten.

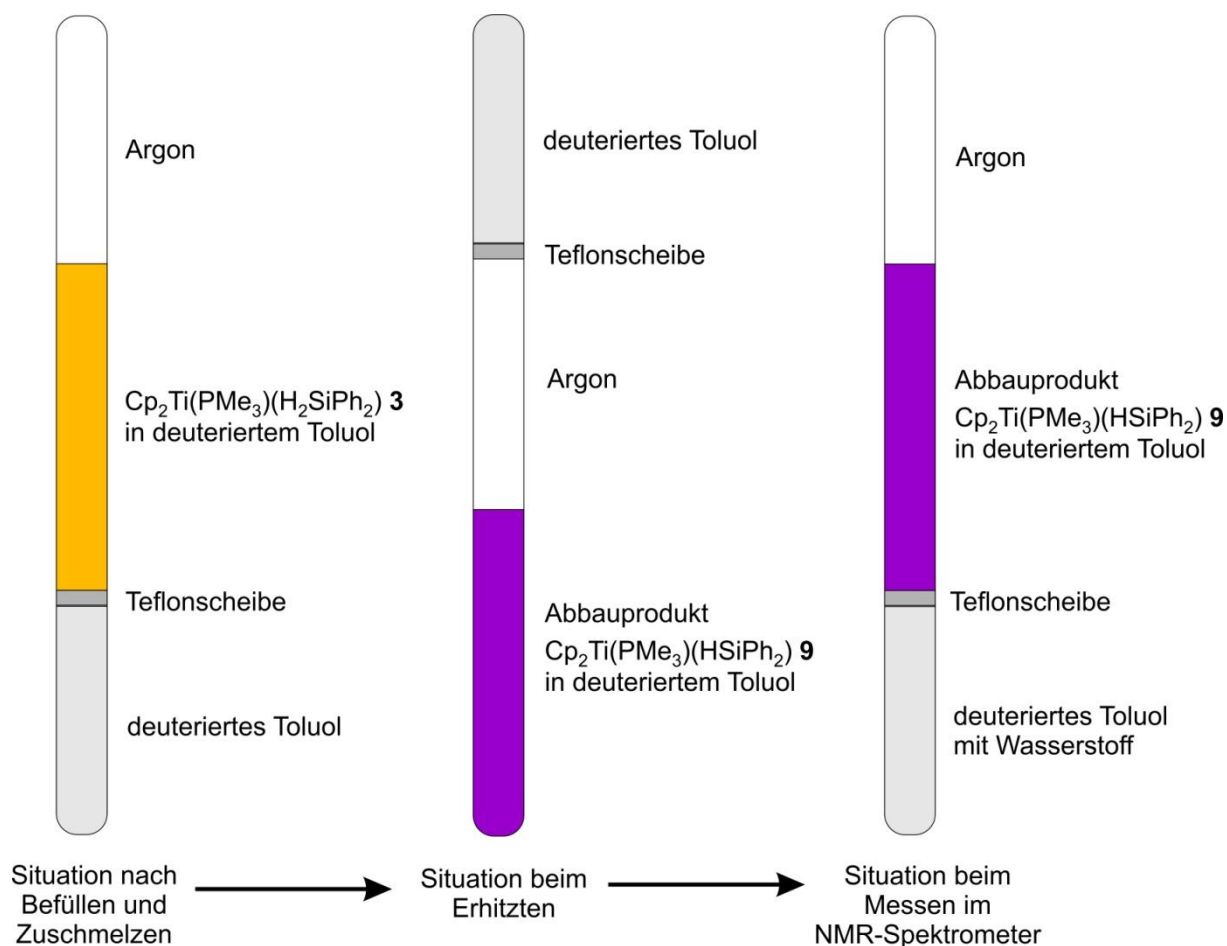
- Überkondensieren des entstehenden Wasserstoffs von einem NMR-Röhrchen in ein zweites Röhrchen mit Hilfe einer kleinen Destillationsbrücke aus Glas

Wegen der Schwierigkeiten beim Überkondensieren des Wasserstoffs bei Verwendung der Teflonkanüle, wurde nun vom Glasbläser eine kleine Destillationsbrücke mit Schliffen zur Verbindung mit den NMR-Röhrchen angefertigt. Das Vorgehen wurde analog zum Versuch mit der Teflonkanüle durchgeführt. Auch mit Hilfe dieser Methode konnte im Rahmen dieser Arbeit kein Wasserstoff nachgewiesen werden.

- Abteilen eines NMR-Röhrchen mit Hilfe einer dünnen Teflonscheibe

Da die Kondensationsversuche bei Verwendung der Teflonkanüle aufgrund von Dichtigkeitsproblemen nicht funktionierten, wurde versucht, ein NMR-Röhrchen in zwei flüssigkeits-, aber nicht gasdichte Abschnitte aufzuteilen. Dazu wurde von Herrn Tratz eine etwa 1 mm dicke Teflonscheibe genau auf den Innendurchmesser eines NMR-Röhrchens angepasst. Diese verschließt das NMR-Röhrchen nach dem Befüllen mit deuteriertem Toluol flüssigkeitsdicht. Auf die Teflonscheibe wird nun der in deuteriertem Toluol gelöste Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** gefüllt. Das NMR-Röhrchen wurde nach dem Befüllen unter Argonatmosphäre mit Hilfe eines kleinen Wasserstoffbrenners zugeschmolzen und so gasdicht verschlossen. Während des Zersetzungs Vorgangs wurde das NMR-Röhrchen umgedreht, so dass nun die Seite, die den Titankomplex enthält, unten war und der entstehende Wasserstoff durch die Teflonscheibe nach oben in das deuterierte Toluol diffundieren konnte. Nach einer Wartezeit von etwa 1 Stunde wurde das NMR-Röhrchen wieder umgedreht, so dass nun wieder die Seite ohne paramagnetische Verbindung unten und somit im NMR-Spektrometer messbar war.

In Abbildung 9 ist die Lage des NMR-Röhrchens während der einzelnen Arbeitsschritte (Befüllen, Erhitzen und Messen) grafisch dargestellt. Leider konnte jedoch auch mit dieser Methode kein elementarer Wasserstoff nachgewiesen werden. Wahrscheinlich waren hier erneut Dichtigkeits- oder Konzentrationsprobleme die Ursache für das Scheitern dieser Methode.



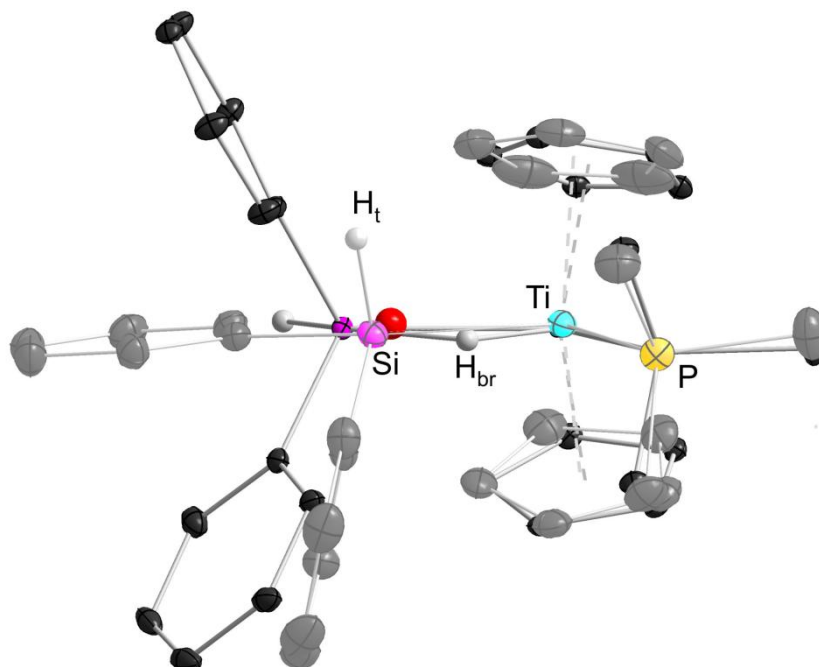
**Abbildung 9.** Schematische Darstellung der Positionierung des durch eine Teflonscheibe in zwei Bereiche getrennten NMR-Röhrchens beim Befüllen, Erhitzen sowie Messen im NMR-Spektrometer.

Neben den NMR-Messungen wurden auch Einkristallröntgendiffraktionsmessungen durchgeführt, um Änderungen der Raumgruppe beziehungsweise der Zellparameter bei der Zersetzung im Feststoff zu beobachten.

**Tabelle 4.** Auflistung der gemessenen Zellparameter von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3**<sup>[12]</sup> sowie dessen Abbauprodukt  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9**. Die Messungen erfolgten mit Hilfe von Herrn Dr. Christoph Hauf.

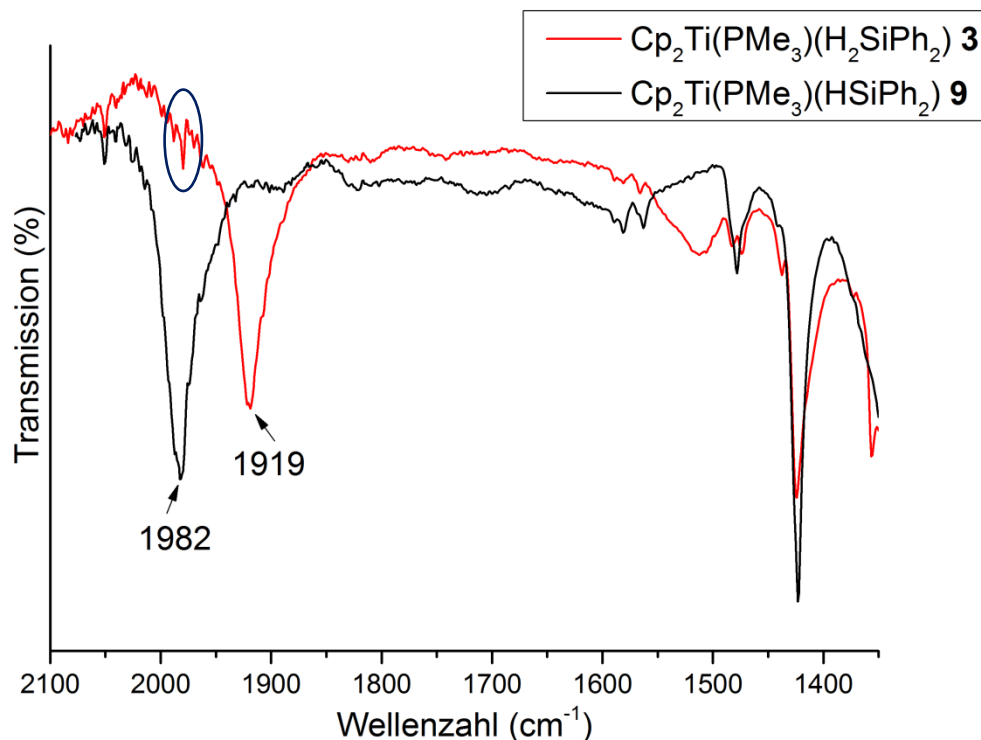
Zellparameter	Messung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ <b>3</b>	Messung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$ <b>9</b>
	Pca2 <sub>1</sub> (orthorhombisch)	P2 <sub>1</sub> /c (monoklin)
<i>a</i> [Å]	18.4962(7)	8.6572(7)
<i>b</i> [Å]	8.6720(3)	25.8866(19)
<i>c</i> [Å]	13.9781(5)	10.1953(8)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	100.756(2)
$\gamma$ [°]	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2242.07(14)	2244.7(3)
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> [K]	100	100

Die wichtigsten Informationen der durchgeführten und bereits publizierten Ladungsdichtestudie befinden sich im Kapitel 5.2 dieser Arbeit. Alle Details können den Zusatzinformationen der Publikation von Scherer *et al.* <sup>[12]</sup> entnommen werden.



**Abbildung 10.** Überlagerung der Strukturen von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** (kräftige Farben und schwarz) sowie dem Abbauprodukt  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** (helle Farben und grau) aus den durchgeführten Einkristallröntgendiffraktionsexperimenten. Die rote Kugel gibt den Ort der erhöhten Restelektronendichte bei der Messung der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** an, der erst durch die Einbeziehung des Abbauproduktes reduziert werden konnte.

Neben den Einkristallröntgendiffraktionsexperimenten und den NMR-Messungen, wurden die Zersetzungsprozesse auch mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht.



**Abbildung 11.** Unterscheidung zwischen  $\sigma$ -Silankomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** (rot) und Silyl-Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** (schwarz) im IR-Spektrum. Die charakteristischen Si-H-Streckschwingungen der beiden Verbindungen wurden durch Angabe der entsprechenden Wellenzahlen hervorgehoben. Die dunkelblaue Ellipse markiert die Bande, die der Titan(III)-Verunreinigung im  $\sigma$ -Silankomplex zuzuordnen ist.

Die Si-H<sub>t</sub>-Streckschwingung (H<sub>t</sub> = Wasserstoffligand am Silizium, der eine terminale Stellung aufweist) bei 1919 cm<sup>-1</sup> ist charakteristisch für den Titankomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** und in Abbildung 11 klar zu erkennen. Davon hebt sich die Si-H<sub>t</sub> Streckschwingung des Titan(III)-Silylkomplexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** mit 1982 cm<sup>-1</sup> deutlich ab. Daher können diese Banden für die Unterscheidung der beiden Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** herangezogen werden. Die Banden der Phenyl- und Cyclopentadienylringe sowie der Methylgruppen des  $\text{PMe}_3$ -Fragmentes bleiben auch nach der Abbaureaktion bei nahezu unveränderten Wellenzahlen. In Abbildung 11 ist zugleich aber auch bei dem Spektrum von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** ein schwaches Signal bei 1982 cm<sup>-1</sup> erkennbar (dunkelblaue Ellipse), was ebenso wie die Röntgendaten auf eine Verunreinigung des  $\sigma$ -Silankomplexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** mit wenigen Prozent Silyl-Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** hinweist. Eine Auflistung der aus den Röntgenmessungen ermittelten Verunreinigungsgrade befindet sich in Tabelle 2. Eine Ermittlung des Titan(III)-Anteils aus den IR-Daten war, aufgrund der unvollständig getrennten Banden, nicht möglich.

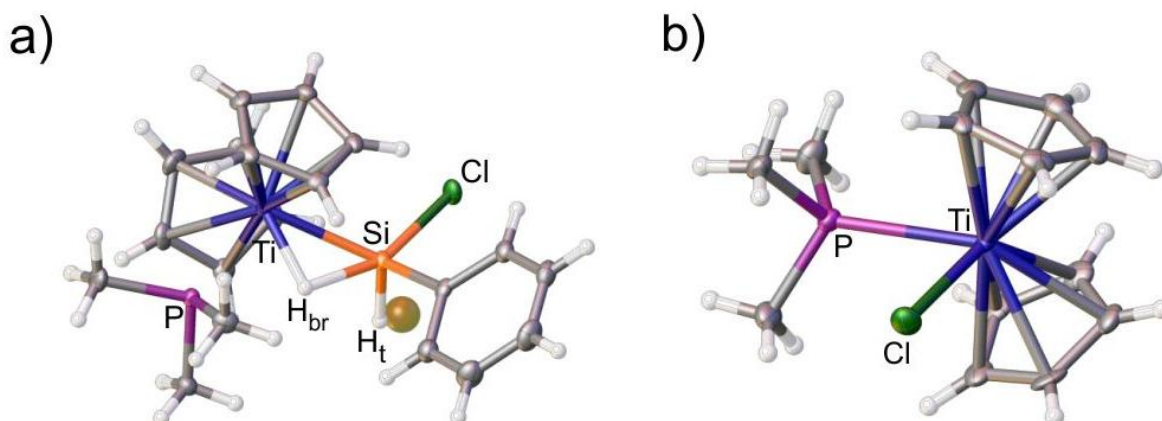
### 2.2.2 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$

Für die Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  (**17**) konnte ebenfalls eine Abbaureaktion beobachtet werden. Bei der chlorfreien Spezies  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** findet die mit der Bildung der Titan(III)-Spezies einhergehenden Farbänderung von gelb-orange zu violett bei Raumtemperatur nur sehr langsam statt. Selbst in Lösung läuft die Abbaureaktion erst bei Temperaturen um die 50°C rascher ab. Für die chlorhaltige Spezies  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** findet der Farbwechsel von gelb-grün zu violett in Toluol bei Raumtemperatur innerhalb von ca. 30 Minuten statt. Die Einkristallröntgendiffraktionsmessung an  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** lieferte eine erhöhte Restelektronendichte in der Nähe des nicht-verbrückenden Wasserstoffatoms, welches im Vergleich mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** nicht in der Ebene des Ti-Si-H<sub>br</sub>-Dreirings liegt. Lässt man die Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** für einige Minuten bei Raumtemperatur in einer Toluollösung stehen, was den Abbau der Verbindung auslöst und kristallisiert anschließend bei -32°C die durch die Zersetzung entstandene Verbindung, erhielt man aus der violetten Lösung dunkelgrüne Kristalle, die durch eine Einkristallröntgendiffraktionsmessung (Messung wurde von Herrn M.Sc. Andreas Fischer durchgeführt) als  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$  (**18**) identifiziert wurden. Ein Vergleich der erhaltenen Zellkonstanten mit den Literaturwerten von Kool *et al.*<sup>[40]</sup> liefert nahezu identische Werte (siehe Tabelle 5).

**Tabelle 5.** Zellkonstanten von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17**<sup>[30]</sup>, sowie des Abbauproduktes von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17**, welches als  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$  **18** identifiziert wurde im Vergleich mit den entsprechenden Literaturwerten von Kool *et al.* <sup>[40]</sup>.

Zellparameter	Messung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$ <b>17</b>	Messung des Abbauproduktes von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$ <b>17</b>	Literaturwerte von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ <b>18</b> <sup>[40]</sup>
	P21/n (monoklin)	Pbca (orthorhombisch)	Pbca (orthorhombisch)
$a$ [Å]	8.5194(5)	15.589(5)	15.755(3)
$b$ [Å]	15.4060(8)	14.790(6)	14.950(4)
$c$ [Å]	15.2989(8)	12.064(8)	12.217(3)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	98.187(2)	90	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1987.51(19)	2782(2)	2877.559
$Z$	4	8	8
$T$ [K]	100(2)	100	Raumtemperatur (283-303K)





**Abbildung 12.** Teilabbildung a) Strukturmodell von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** aus der durchgeführten Einkristallröntgendiffraktionsmessung. Die goldene Kugel zeigt hierbei die Position der erhöhten Restelektronendichte in der Nähe des nicht-verbrückenden Wasserstoffatoms. Teilabbildung b) Hier ist die gemessene Struktur des Abbauproduktes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$  **18** gezeigt. Die erhöhte Restelektronendichte kann jedoch mit einer Kokristallisation des Abbauproduktes nicht eindeutig geklärt werden, da dessen Lage in der Elementarzelle relativ zum Hauptprodukt  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** lediglich anhand eines signifikanten Restelektronendichtepeaks nicht bestimmt werden kann.

Jedoch konnte die gefundene Restelektronendichte am nicht-verbrückenden Wasserstoffatom mit diesem Abbauprodukt nicht eindeutig erklärt werden. Die Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** weist einen Abstand zwischen Titanzentrum und dem Ort der Restelektronendichte von  $3.96 \text{ \AA}$  auf, während der Bindungsabstand zwischen Titan- und Chloratom in  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$  **18** lediglich  $2.486 \text{ \AA}$  beträgt. Bisher war es nicht möglich eine eventuelle weitere Verunreinigung oder abgebaute Spezies zu identifizieren.

Die von M.Sc. Dominik Schmitz durchgeführten magnetischen Messungen lieferten einen Anteil an  $\text{Ti}^{3+}$  in der frisch synthetisierten Probe von etwa 2-3%. Nach einer Lagerung bei Raumtemperatur innerhalb der Argonbox, wurde der gefüllte Probenstab erneut gemessen und nun wies die Probe einen  $\text{Ti}^{3+}$ -Anteil von 20% auf. Da die Zersetzung durch Temperaturerhöhung deutlich beschleunigt werden kann, was bereits im IR auf der beheizbaren ATR-Einheit überprüft wurde, wurde die Probe im SQUID-Probenstab auf  $70^\circ\text{C}$  aufgeheizt und anschließend mit der gleichen Messmethode wie nach Lagerung bei Raumtemperatur gemessen. Diese Messung lieferte einen Anteil an  $\text{Ti}^{3+}$  von 95%. Es zeigt sich also ein nahezu vollständiger Abbau zu der paramagnetischen Verbindung.

Die Messung der paramagnetischen Verunreinigung erfolgte nach folgendem Schema:

Das Magnetfeld beträgt 10000 Gauss (1 Tesla) und die Temperatur wird von 300K auf 2K reduziert. Dabei wird das magnetische Moment  $M$  in einem konstanten Magnetfeld  $H$  gemessen und mit  $\chi = dM/dH$  die Suszeptibilität  $\chi$  berechnet. Diese wird als  $1/\chi$  gegen die Temperatur aufgetragen.



Die Suszeptibilität der reinen Probe ergibt sich nach dem Abzug der Anteile des Probenstabes, des Diamagnetismus sowie des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) von der gemessenen Gesamtsuszeptibilität.

$$\chi_{Probe} = \chi_{gesamt} - \chi_{Stab} - \chi_{Dia} - TIP$$

Der Abzug des diamagnetischen Anteils erfolgte wie von Bain und Berry<sup>[41]</sup> beschrieben.

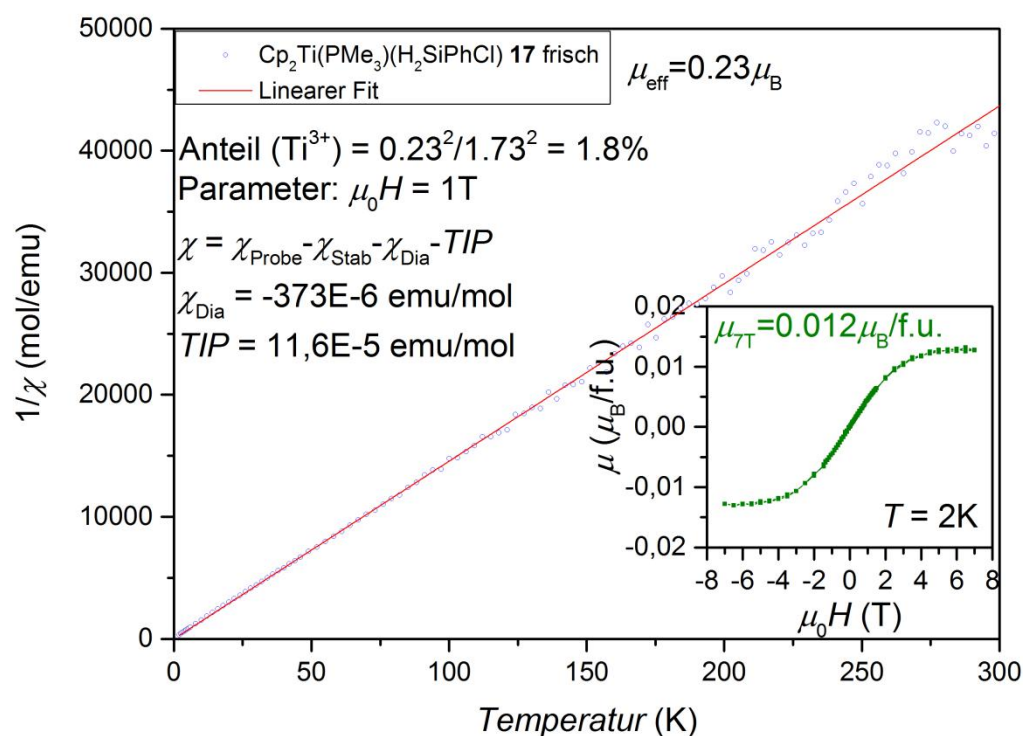
Die Bestimmung des Anteils an paramagnetischen  $Ti^{3+}$  ergibt sich über die Bestimmung des effektiven magnetischen Momentes  $\mu_{eff}$  aus der Steigung der Geraden  $1/\chi$  über der Temperatur.

$$\mu_{eff}(Probe) = \sqrt{\frac{1}{Steigung}} * 8$$

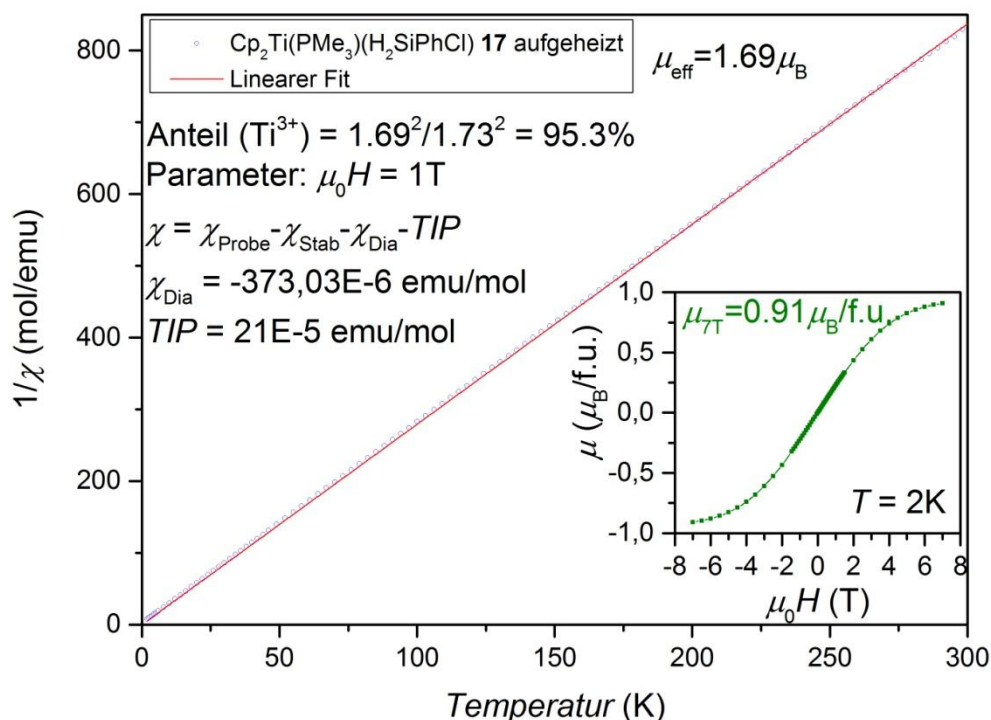
Als finaler Schritt wird nun der gemessene Wert von  $\mu_{eff}$  ins Verhältnis zum effektiven Moment (spin-only Beitrag) von reinem  $Ti^{3+}$  gesetzt. Der Wert für  $Ti^{3+}$  beträgt  $1.73 \mu_B$ <sup>[42]</sup>.

$$Anteil(Ti^{3+}) = \frac{\mu_{eff}^2(Probe)}{\mu_{eff}^2(Ti^{3+})}$$

Die magnetischen Eigenschaften der Verbindung  $Cp_2Ti(PMe_3)(H_2SiPhCl)$  **17** wurden zunächst direkt nach der Synthese gemessen, dann im SQUID-Probenstab innerhalb der Argonbox für 13 Tage gelagert. Nach einer erneuten Messung wurde die Probe im SQUID auf 80°C aufgeheizt und dann erneut mit der identischen Messsequenz gemessen. Die von Herrn M.Sc. Dominik Schmitz durchgeführten Messungen lieferten einen paramagnetischen Anteil von etwa 1.8% in der frischen Probe, 21.1% nach der Lagerung bei Raumtemperatur und 95.3% nach dem Aufheizen auf 80°C. Es lässt sich erkennen, dass bereits Raumtemperatur ausreicht, damit der Zersetzungsprozess stattfindet. Erhöhte Temperaturen beschleunigen diesen Vorgang erheblich.



**Abbildung 13.** Die magnetischen SQUID-Messungen zeigen einen Gehalt von etwa 1.8%  $\text{Ti}^{3+}$  in der frisch synthetisierten Probe von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  17. Die Streuung der Messpunkte bei hohen Temperaturen ist eine Folge der niedrigen Probenmenge in Kombination mit dem kleinen magnetischen Moment der Probe, was zu einem sehr geringen Messsignal im Bereich der Auflösungsgrenze des Gerätes führt. Die eingeschobene Abbildung zeigt das Verhalten des magnetischen Momentes der Probe bei Variation des Magnetfeldes bei konstanter Temperatur. Aus der Sättigungsmagnetisierung lässt sich das magnetische Moment der Probe abschätzen.

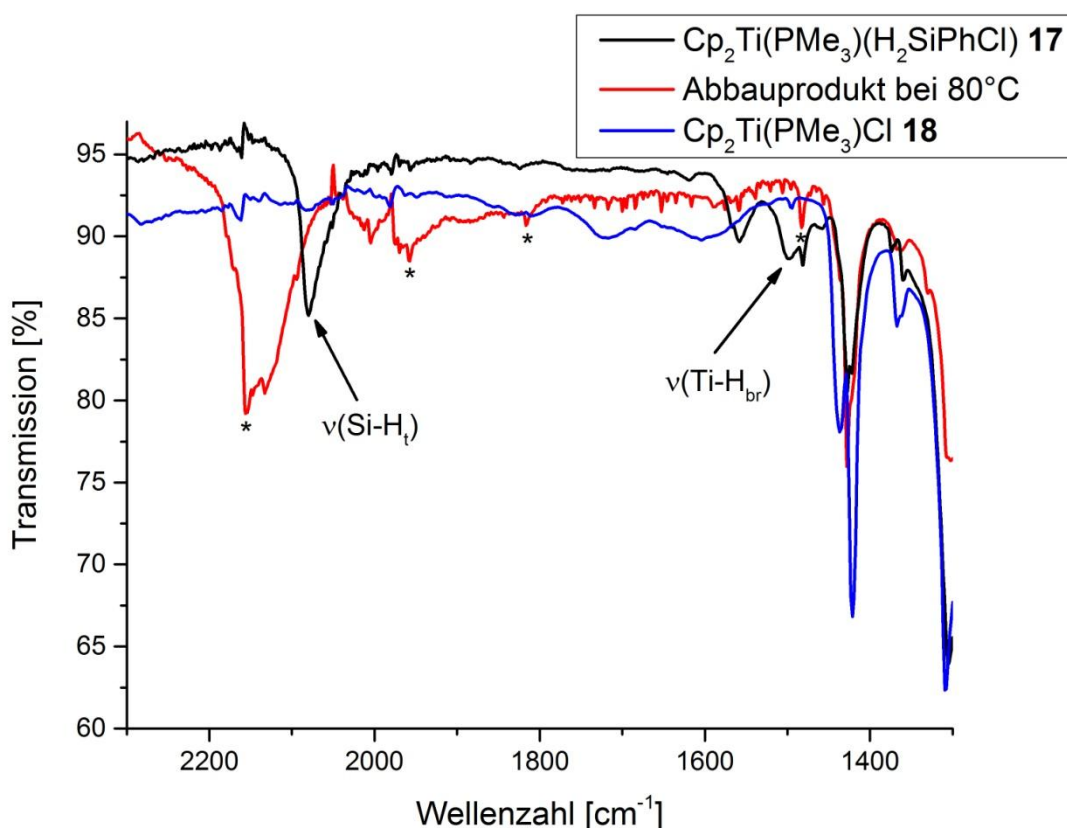


**Abbildung 14.** Die aufgeheizte Probe von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** zeigt bei der SQUID-Messung einen Anteil von  $\text{Ti}^{3+}$  von etwa 95.3%, was auf einen nahezu vollständigen Abbau zur paramagnetischen Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$  **18** schließen lässt. Die eingeschobene Abbildung zeigt das Verhalten des magnetischen Momentes der Probe bei Variation des Magnetfeldes bei konstanter Temperatur. Aus der Sättigungsmagnetisierung lässt sich das magnetische Moment der Probe abschätzen.

Die aus den magnetischen Messungen erhaltenen Anteile an paramagnetischem  $\text{Ti}^{3+}$  dienen der Bestimmung der Größenordnung und nicht zur Bestimmung eines absoluten Wertes. Leichte Änderungen beim Abzug des Untergrundes und des Diamagnetismus ergeben leichte Änderungen des bestimmten Anteils, wobei die Schwankungen innerhalb von etwa  $\pm 3\%$  liegen.

Bei der Charakterisierung der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** kann zwar bei der thermischen Zersetzung auf der ATR-Einheit des Infrarotspektrometers eine um  $50 \text{ cm}^{-1}$  zu größeren Wellenzahlen ( $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17**:  $2080 \text{ cm}^{-1}$ ; Abbauprodukt:  $2130 \text{ cm}^{-1}$ ) verschobene Bande gefunden werden, wobei es sich um die Si-H<sub>t</sub>-Streckschwingung handeln sollte. Allerdings wurde bisher noch kein Hinweis auf ein Abbauprodukt gefunden, welches noch ein Siliziumatom trägt. Es ist jedoch möglich, dass das freiwerdende Hydrosilan sich in der dicht verschlossenen und mit Polyether ausgefüllten ATR-Einheit festsetzt und so mit gemessen wird. IR-Messungen von freiem Chlorophenylsilan und Chlorodiphenylsilan, welche von Frau Martina Falb und Herrn M.Sc. Marcel Kalter durchgeführt wurden, gaben einen weiteren Hinweis darauf. Die Banden bei  $1480 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1815 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1955 \text{ cm}^{-1}$  sowie  $2155 \text{ cm}^{-1}$ , welche bei der Messung des Abbauproduktes durch thermische Zersetzung auftraten, können von diesen Chlorosilanen

stammen. In Spuren können diese Chlorosilane allerdings bereits in der frisch synthetisierten Probe enthalten sein, da auch hier die entsprechenden Banden mit sehr geringer Intensität zu finden sind. Bei der Messung einer isolierten Probe von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$  **18**, welche durch Zersetzung der Ausgangsverbindung in einer Toluollösung und anschließender Kristallisation synthetisiert wurde, konnte diese Bande nicht gefunden werden. Abbildung 15 zeigt den entsprechenden Ausschnitt des Infrarotspektrums von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17**, sowie dem  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$  **18** aus der thermischen Zersetzung und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$  **18**, das aus der Kristallisation gewonnen wurde.



**Abbildung 15.** Bei der IR-Messung mittels ATR-Methode erhaltene Spektren einer frisch synthetisierten Probe von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** (schwarz), sowie des Abbauproduktes, welches durch Aufheizen der Probe auf 80°C auf der ATR-Einheit gewonnen wurde (rot) und einer direkt synthetisierten Probe von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$  **18** (blau). Die mit einem Sternchen markierten Banden im Abbauprodukt, deuten laut Messungen von Frau Martina Falb und Herrn M.Sc. Marcel Kalter auf freies Chlorodiphenylsilan beziehungsweise Chlorophenylsilan hin. Allerdings kann auch bereits die frisch synthetisierte Probe Spuren der Chlorosilane enthalten.

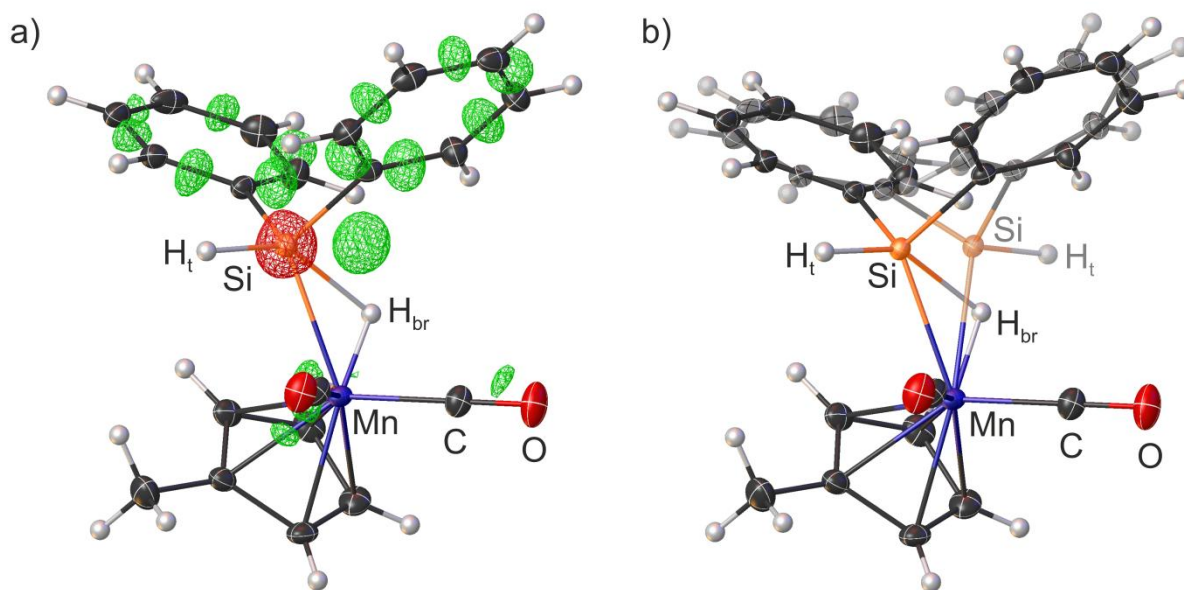
### 2.2.3 $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$

Neben den bisher beschriebenen Titanverbindungen konnte auch in der untersuchten Manganverbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1** eine Zersetzung der Verbindung in den Infrarotmessungen sowie indirekt über die Einkristallröntgendiffraktionsmessung festgestellt werden. Die Bestimmung der Struktur mit Hilfe der Röntgenmessung, die von

Herrn M.Sc. Andreas Fischer durchgeführt wurde, zeigte eine erhöhte Restelektronendichte im Bereich der Bindung zwischen dem Siliziumatom und dem verbrückenden Wasserstoffatom. Diese Elektronendichte konnte nicht mit dem eigentlichen Molekül  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1** erklärt werden, sondern weist vergleichbar mit den Messungen der Titanverbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** auf das Vorhandensein eines Abbauproduktes hin. Ebenfalls ist auffällig, dass im Bereich der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in den Phenylringen eine deutlich zu hohe Elektronendichte vorhanden ist. Bei einer Auflösung von  $d = 0.59 \text{ \AA}$  wurden Werte für  $\rho(\mathbf{r})$  von  $1.4 \text{ e/\AA}^3$  ermittelt. Bindungsdichten in Phenylringen liegen bei dieser Auflösung häufig bei Werten um  $0.4 \text{ e/\AA}^3$ . Auch dieser Befund stützt die Aussage, dass eine zweite Verbindung im Kristall vorliegen muss. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnte  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiPh}_2)$  (**19**) als mögliches Abbauprodukt identifiziert werden. Auch die Überlagerung der beiden Moleküle (Ausgangsverbindung und entsprechendes Abbauprodukt) in OLEX2<sup>[43]</sup> stützt die Annahme der Verunreinigung. Sowohl die isolierte Restelektronendichte im Bereich der Si-H<sub>br</sub>-Bindung als auch die erhöhte Dichte im Bereich der Phenylringe konnte dadurch erklärt werden. Der eindeutige Nachweis des Abbauproduktes über die Einkristallröntgendiffraktionsmessungen steht allerdings noch aus. Bisher war die Kristallisation des isolierten Abbauproduktes noch nicht erfolgreich.

**Tabelle 6.** Auflistung der gemessenen Zellparameter der Manganverbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1**, sowie der Literaturwerte von McGrady *et al.*<sup>[5]</sup>

Zellparameter	Messung von $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ <b>1</b>	Literaturwerte von $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ <b>1</b> <sup>[5]</sup>
	P2 <sub>1</sub> /n (monoklin)	P2 <sub>1</sub> /n (monoklin)
$a$ [Å]	8.3879(9)	8.4750(5)
$b$ [Å]	14.9364(15)	15.1016(10)
$c$ [Å]	14.6655(15)	14.8686(10)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	105.372(2)	105.435(3)
$\gamma$ [°]	90	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1771.6(3)	1834.4(2)
$Z$	4	4
$T$ [K]	100	293(1)

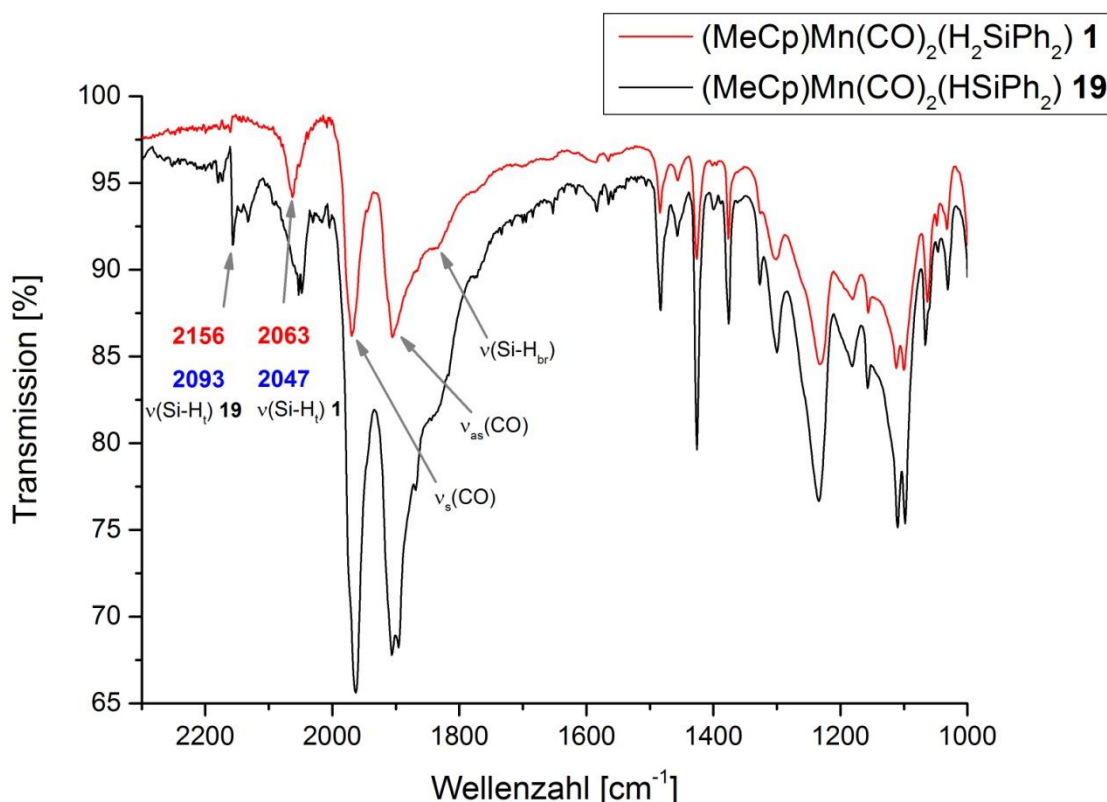


**Abbildung 16.** a) Gemessene Struktur von Verbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1**. Bei der Messung konnten einige Restelektronendichtepeaks (Isokonturwert  $0.7 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) im Bereich des Hydrosilanfragmentes, insbesondere innerhalb der Phenylringe, beobachtet werden. b) Überlagerung der gemessenen Struktur der Verbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1** (kräftige Farben) sowie des möglichen Abbauproduktes  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiPh}_2)$  **19** (helle Farben). Zur Erklärung der Restelektronendichte wurde das Hydrosilanfragment dupliziert und so gedreht, dass die Restelektronendichte durch die Phenylringe, sowie das Siliziumatom möglichst gut beschrieben wird. Das nicht-verbrückende Wasserstoffatom wurde mit der entsprechenden Bindungslänge ( $1.43 \text{ \AA}$ ) hinzugerechnet, da die Position aufgrund des geringen Anteils der Verunreinigung ( $<10\%$ ) nicht experimentell bestimmt werden konnte.

Eine Ladungsdichtestudie an dieser Verbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1** war leider aufgrund der nicht ausreichenden Kristallqualität bisher nicht möglich.

Da bei der Manganverbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1** das Abbauprodukt  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiPh}_2)$  **19** im Rahmen dieser Arbeit nicht als Reinverbindung synthetisiert werden konnte, wurden theoretische Rechnungen (Programm: ADF<sup>[32]</sup>; Funktional: PB86<sup>[44][45][46]</sup>; Basissatz: TZ2P<sup>[35]</sup>; relativistische Korrektur: ZORA<sup>[36][37][38]</sup>) von Herrn Dipl.-Phys. Kilian Batke zur Identifikation der IR-Banden durchgeführt. Diese stützen ebenfalls die Annahmen aus den Röntgenmessungen, dass es sich bei dem Abbauprodukt zumindest um einen gewissen Anteil von  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiPh}_2)$  **19** handelt.

In Abbildung 17 ist der Ausschnitt aus dem IR-Spektrum gezeigt, welcher die Si-H<sub>t</sub>-Streckschwingungen der ursprünglichen Verbindung (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1**, sowie der durch Erhitzen auf der ATR-Einheit des IR-Spektrometers abgebauten Spezies (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiPh<sub>2</sub>) **19** zeigt. Dieses Abbauprodukt liegt hierbei aber nicht als Reinsubstanz vor, sondern nur in Kombination mit der Ausgangsverbindung (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1**. Das Aufspalten der Bande bei etwa 2150 cm<sup>-1</sup> in mehrere eng beieinanderliegende Signale konnte durch die theoretischen Rechnungen nicht erklärt werden. Die Aufspaltung beruht wahrscheinlich darauf, dass die Zersetzungsreaktion im Festkörper stattfand und sich dabei teilweise auch Mischphasen bilden können.



**Abbildung 17.** Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1** (rot) sowie dem durch thermische Zersetzung auf der ATR-Einheit erhaltenen Abbauprodukt (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiPh<sub>2</sub>) **19** (schwarz). Das Abbauprodukt ist hierbei höchst wahrscheinlich nicht (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiPh<sub>2</sub>) **19** als Reinverbindung, sondern es liegt auch noch die Ausgangsverbindung (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1** vor. Die experimentell bestimmten Wellenzahlen der v(Si-H<sub>t</sub>) Streckschwingung beider Verbindungen sind dabei in rot und die von Herrn Dipl.-Phys. Kilian Batke mit DFT berechneten Werte in blau unterhalb der experimentellen Werte angegeben.

Zusätzlich zu Einkristallröntgendiffraktionsmessungen sowie den Infrarotmessungen sollten analog zu den Titanverbindungen auch die magnetischen Eigenschaften beim Abbau der Verbindung (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1** untersucht werden. Die SQUID-Messungen wurden von Herrn M.Sc. Dominik Schmitz durchgeführt. Allerdings war es bisher nicht möglich, den Übergang von Mn<sup>I</sup> (ursprüngliche Verbindung) zu Mn<sup>II</sup> (Abbauprodukt) mit Hilfe der SQUID-Messung zu verfolgen. Die Messung erfolgt an einer frisch synthetisierten Probe sowie im

Abstand von etwa 2 Wochen an der in der Argonbox unter Schutzgas im Probenstab gelagerten Probe. Die genaue Bestimmung des Gehaltes an  $\text{Mn}^{\text{II}}$  war bei keiner der durchgeführten Messungen zuverlässig möglich. Es konnte lediglich festgestellt werden, dass sich die Probe innerhalb von 10 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur bezüglich der paramagnetischen Eigenschaften nur geringfügig verändert hat. Durch Abschätzungen aus der Magnetisierungskurve erhält man einen maximalen Wert von 2% paramagnetischem Anteil. Das Aufheizen der Probe um den Abbauprozess zu beschleunigen, konnte nicht durchgeführt werden, da die bei Raumtemperatur pulverförmige Probe bereits bei leicht erhöhten Temperaturen um  $35^\circ\text{C}$  schmilzt und die flüssige Probe im verwendeten Probenstab nicht gemessen werden konnte.

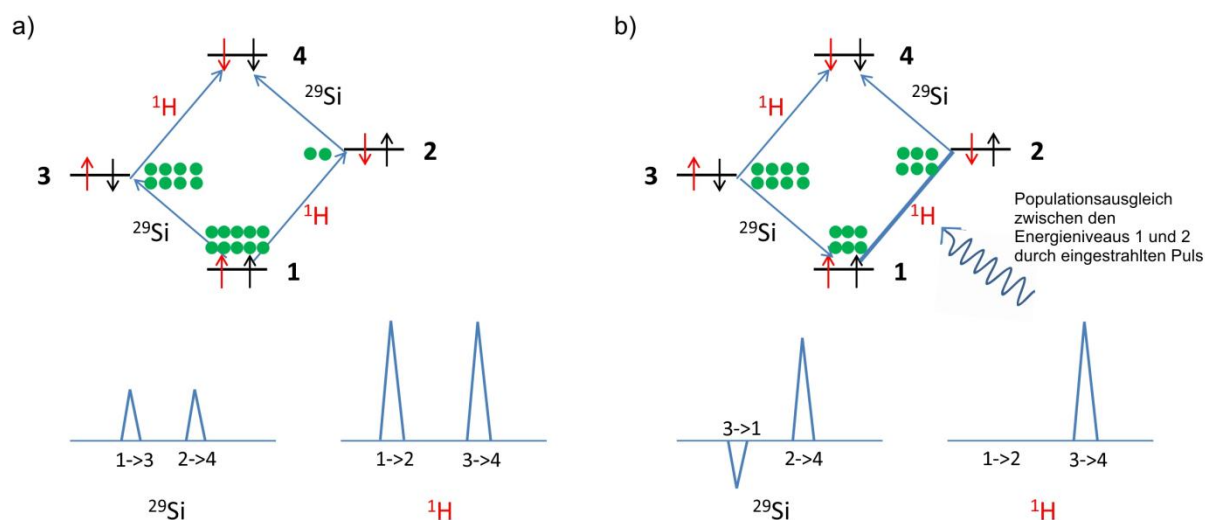


### 3 NMR-Kopplungskonstanten und deren Vorzeichen

Die NMR-Kopplungskonstanten in Übergangsmetall-Hydrosilankomplexen werden oft zur Charakterisierung von Si-H-Interaktionen eingesetzt<sup>[47]</sup>. So stellte die Arbeitsgruppe um Nikonov im Jahre 2004 die These auf, dass die Silizium-Wasserstoff-Kopplungskonstante und dabei insbesondere deren Vorzeichen Kriterien zur Unterscheidung klassischer beziehungsweise nicht-klassischer Übergangsmetall-Hydrosilankomplexe liefert<sup>[8][28][48][49]</sup>. Dafür bestimmte er die Vorzeichen der Si-H-Kopplungskonstanten für die beiden Titanverbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMeCl}_2)$  **12**<sup>[8]</sup> und erhielt Werte für  $J(\text{Si-H})$  von -34 Hz beziehungsweise -22 Hz. Für die Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2\text{Cl})$  (**20**) und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMePhCl})$  (**21**) war es ihm nicht möglich, das Vorzeichen der Kopplungen zu bestimmen, so dass nur die Beträge der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten mit 40 Hz beziehungsweise 31 Hz publiziert wurden. Die negativen  $^1J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten werden dabei von Ignatov *et al.* als Hinweis auf das Vorliegen kovalenter Si-H-Wechselwirkungen gedeutet und die Komplexe **5** und **12** somit als nicht-klassische Hydrosilanspezies identifiziert. Im Rahmen meiner Arbeit sollten diese Ergebnisse erneut untersucht werden, da eine deutliche Diskrepanz zwischen den von Ignatov *et al.* publizierten, den experimentellen  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMeCl}_2)$  **12** und den von Herrn Dipl.-Phys. Kilian Batke (Lehrstuhl CPM) mittels DFT berechneten Werten bestand. Zur experimentellen Bestimmung der Vorzeichen wurden von mir zwei verschiedene Messmethoden verwendet. Neben der 1-dimensionalen Methode „Selective Population Transfer“ wurden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Hydrosilankomplexe auch noch mit den 2-dimensionalen Methoden COSY und HSQC analysiert. Die Selective Population Transfer-Messungen sowie die 2-dimensionalen Messungen wurden von Herrn Dr. Klaus Eichele an der Universität Tübingen durchgeführt.

#### 3.1 Selective Population Transfer (SPT)

Die Bestimmung der Vorzeichen der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten kann mit der 1-dimensionalen Methode „Selective Population Transfer“ (SPT) durchgeführt werden<sup>[50][51][52][53]</sup>. Die Methode ist schon seit einigen Jahren etabliert und wurde schon zu Zeiten der continuous wave (cw) NMR-Methode unter der Bezeichnung INDOR (Inter Nuclear Double Resonance) verwendet<sup>[54][55][56]</sup>. Sie stellt dabei einen Spezialfall des SPI-Experimentes (Selective Population Inversion) dar. Bei der Durchführung einer SPI-Messung wird die Population zweier Energieniveaus durch einen eingestrahlten Puls umgekehrt, während bei der SPT-Methode die Population der beiden beteiligten Energieniveaus angeglichen wird. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 18 gezeigt.



**Abbildung 18.** Schematische Darstellung der Energieniveaus in einem 2-Spin System  $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$  (Abbildung in Anlehnung an Friebolin<sup>[51]</sup>). Die grünen Punkte stehen jeweils für die Häufigkeit, mit welcher der jeweilige Zustand besetzt ist. a) Ohne zusätzlich eingestrahlt Puls ist Zustand 1 am häufigsten besetzt und es ergeben sich sowohl im  $^1\text{H}$  als auch im  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum jeweils zwei Absorptionssignale. b) SPT: Der zusätzlich, mit Hilfe des Entkopplers, eingestrahlt Puls bewirkt den Populationsausgleich zwischen Niveau 1 und 2. Dadurch ergibt sich für den  $^1\text{H}$ -Kern nur noch ein detektierbares Signal. Die Besetzungsumkehr zwischen Niveau 1 und 3 hat im  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum ein Emissionssignal zur Folge, während das zweite  $^{29}\text{Si}$ -Signal durch eine stärkere Besetzung von Niveau 2 im Vergleich zum Spektrum in Teilabbildung a) vergrößert wird.

Bei beiden Methoden werden aus den gemessenen  $^1\text{H}$ -Spektren die Positionen (Frequenzen) der zugehörigen  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten bestimmt. In einem anschließenden  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Experiment wird der Entkoppler auf die Frequenz eines der entsprechenden Satelliten eingestellt und diese im continuous mode während der Messung eingestrahlt. Durch diese schwache Störung des Spinsystems findet in der SPT-Methode eine Angleichung der Populationen der Energieniveaus eines Wasserstoffatoms und eines Siliziumatoms statt. Der betroffene Übergang ist dann nicht mehr messbar, da nun keine unterschiedliche Besetzung von Start- und Endzustand mehr vorliegt. Bedeutender ist jedoch, dass die Verschiebung der Besetzungswahrscheinlichkeit starke Auswirkungen auf die  $^{29}\text{Si}$ -Übergänge hat. Einer der beiden Übergänge weist als Folge eine positive Verstärkung auf, der andere Übergang eine negative. Diese Auswirkung lässt sich im gestörten  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum in einem Intensitätsunterschied zwischen den beiden Peaks des ursprünglich gleich hohen Dubletts, sowie durch ein positives Absorptionssignal des einen Peaks und eines negativen Emissionssignals des anderen Peaks beobachten. Es werden zwei unabhängige Messungen an einem System benötigt, um daraus durch Vergleich der beiden gestörten Dubletts die relativen Vorzeichen zweier Kopplungskonstanten zu ermitteln. Eine Bestimmung des absoluten Vorzeichens ist jedoch nicht direkt möglich. Lediglich durch einen Vergleich mit dem Ergebnis einer Messung einer Si-H-Kopplungskonstante mit bekanntem Vorzeichen, ist es möglich das absolute Vorzeichen anzugeben.

Zwar kann die Frequenz des Entkopplers des Gerätes (Bruker Avance II+ 500 an der Universität Tübingen), das für diese Untersuchungen verwendet wurde, bis auf 0.01 Hz genau eingestellt werden, jedoch erhält man in der Praxis eine wesentlich größere Impulsbreite von etwa 8 Hz. Beim Anregen mit einer Frequenz, die etwa 4 Hz oberhalb beziehungsweise unterhalb der eingestellten Frequenz des Satellitensignals liegt, ist der Einfluss auf das Signal im  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum praktisch nicht mehr messbar. Diese Entkopplerfrequenz, welche sehr genau gewählt<sup>[57][58]</sup> und vom Gerät wiedergegeben werden muss, ist neben der recht langen Messzeit ein großer Nachteil dieser Messmethode. Bei Übergängen in dem zu messenden Molekül, die sehr eng beieinander liegen, findet daher oftmals eine unerwünschte gleichzeitige Anregung mehrerer Übergänge statt. Dies kann zu einer Abschwächung beziehungsweise auch zu einer kompletten Auslöschung des Signals führen, wenn sich dabei positive und negative Komponenten kompensieren, was im schlimmsten Fall sogar zu einer fehlerhaften Interpretation des relativen Vorzeichens führen kann.

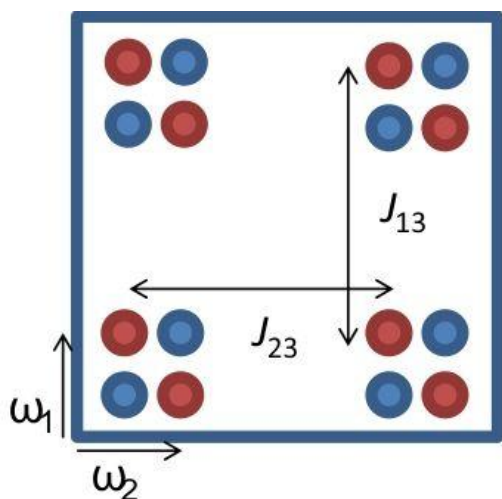
Bei der Einstrahlung der entsprechenden Entkopplerfrequenz mit sehr niedriger Leistung ergibt sich eine Veränderung im Verhältnis der Intensitäten im Multiplett im Vergleich zu den Intensitäten im protongekoppelten (korrekterweise  $^1\text{H}$ -gekoppeltem Spektrum, da Proton im Bereich der NMR häufig fälschlicherweise als Synonym für Wasserstoff verwendet wird)  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum. Diese Verschiebung der Intensitäten kann dann dazu verwendet werden, ein relatives Vorzeichen der Kopplungskonstante zu bestimmen. Da sich die Vorzeichen nicht absolut, sondern immer nur relativ zueinander bestimmen lassen, braucht man für jede Messung eine Referenz in Form eines bekannten Vorzeichens. Dazu kann im Falle der von mir untersuchten Verbindungen ausgenutzt werden, dass eine  $^1\text{J}(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante in einer normalen Si-H-Bindung (fast) immer negativ ist und eine  $^2\text{J}(\text{Si-H})$ -Kopplung positiv ist<sup>[59]</sup>. Wasserstoff besitzt eine positive gyromagnetische Konstante ( $+26.7519 \times 10^7 \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$ )<sup>[51]</sup>, während die gyromagnetische Konstante von Silizium negativ ( $-5.3190 \times 10^7 \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$ )<sup>[51]</sup> ist. Daraus lassen sich häufig die Vorzeichen der Kopplungskonstanten vorhersagen, was auch in den theoretischen Rechnungen bestätigt wurde<sup>[60]</sup>. Laut Cremer und Gräfenstein<sup>[61]</sup> ist die Vorhersage der Vorzeichen der Kopplungskonstanten aus den gyromagnetischen Verhältnissen allerdings nur in wenigen Spezialfällen möglich. Da in der Literatur keine eindeutige Meinung zur Vorhersagbarkeit der Vorzeichen der Kopplungskonstante vorherrscht, ist eine Bestätigung des Vorzeichens durch theoretische Rechnungen ist somit immer hilfreich.

Die mit Hilfe der SPT-Methode erzielten Ergebnisse sind im Kapitel 3.3.1 am Beispiel der Manganverbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1** ausgeführt.

### 3.2 COrrrelated Spectroscopy - COSY

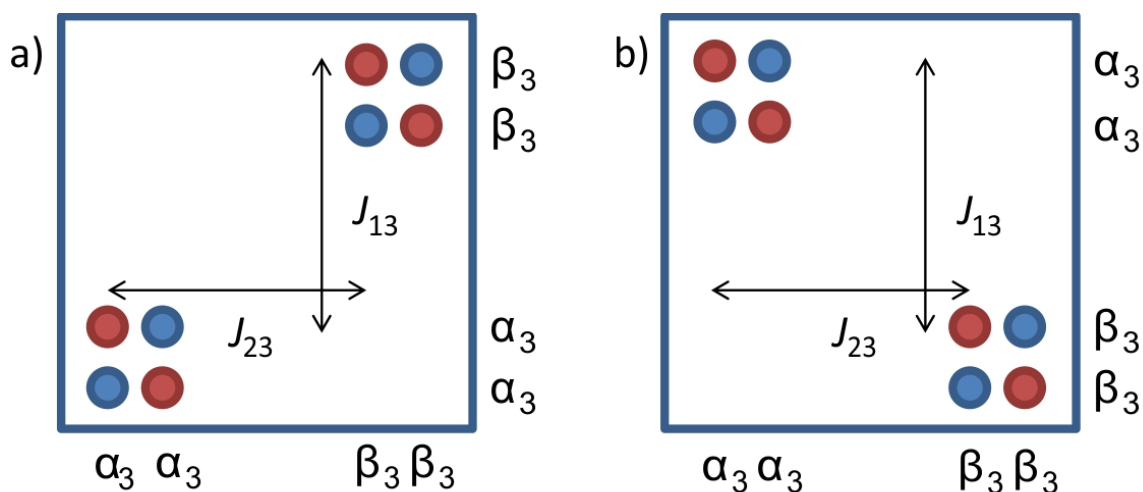
Da die Einstrahlung auf eine bestimmte Frequenz bei der „Selective Population Transfer“-Methode in der technischen Umsetzung wegen der relativ unscharfen Entkopplerfrequenz (etwa  $\pm 4$  Hz Werteschwankung) oftmals ein Problem darstellt, verwendet man zur Bestimmung des relativen Vorzeichens einer  $J$ -Kopplungskonstanten häufig auch 2-dimensionale  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Messungen, welche ebenfalls die Vorzeichenbestimmung zulassen. Dafür wird ein 3-Spin-System benötigt, welches, bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben, aus zwei Wasserstoffatomen ( $\text{H}_{\text{br}}$  und  $\text{H}_{\text{t}}$ ) und einem Siliziumatom besteht. Da das Vorzeichen der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten untersucht werden soll, werden die  $^1\text{H}$ -Spektren aufgenommen und auf beiden Achsen des 2D-Spektrums aufgetragen. Dabei liefert der  $^{29}\text{Si}$ -Kern einen passiven Spinbeitrag, da dieser seinen Spinzustand während der Messung nicht ändert. Die Anregungspulse regen somit lediglich Übergänge bei den Wasserstoffkernen an, liegen aber nicht im Bereich der Frequenzen, mit denen sich Übergänge im Siliziumkern anregen lassen. Aus diesem Grund können anhand der Positionen der nicht auf der Diagonale liegenden Peaks (Kreuzpeaks) im erhaltenen COSY-Spektrum die relativen Vorzeichen der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten bestimmt werden. Allerdings ist es auch über diese Methode nicht möglich, direkt ein absolutes Vorzeichen zu bestimmen.

Bei der genauen Betrachtung eines der beiden auftretenden Kreuzpeaks in einem schematischen COSY-Spektrum lassen sich vier einzelne Signale erkennen (siehe schematische Darstellung in Abbildung 19).



**Abbildung 19.** Schematische Darstellung der vier möglichen Komponenten eines Kreuzpeak-Multipletts im COSY-Spektrum eines 3-Spin-Systems, wobei einer der Spins als passiver Spin seinen Spinzustand nicht ändert. Das Kreuzpeak-Multiplett besteht dabei aus vier gegenphasigen Quadranten, innerhalb derer die Feinaufspaltung in die jeweils zwei blauen (positiven) und zwei roten (negativen) Anteile eingezeichnet ist. Die beiden hier allgemein eingezeichneten Kopplungskonstanten  $J_{13}$  und  $J_{23}$  stehen im konkreten gemessenen Spektrum für die beiden unterschiedlichen Si- $\text{H}_{\text{br}}$ - beziehungsweise Si- $\text{H}_{\text{t}}$ -Kopplungskonstanten. Auf beiden Achsen sind jeweils Frequenzen (hier mit  $\omega_1$  und  $\omega_2$  bezeichnet) aufgetragen.

Diese 4 Signalgruppen ergeben sich aus den möglichen Spinübergängen im gemessenen System. Da nun aber, wie bereits beschrieben, der  $^{29}\text{Si}$ -Kern mit seinem passiven Spinbeitrag keinen Übergang in seinem Spinsystem aufweisen darf, ist die Intensität zweier der vier Signale gleich Null (da sich hier der Spinzustand von  $\alpha$  nach  $\beta$  beziehungsweise umgekehrt ändert), wobei die beiden verbliebenen Signale zwei verschiedene Ausrichtungen zueinander aufweisen können. Verbindet man die beiden Signale mit einer Geraden, kann entweder eine positive (von links unten nach rechts oben) oder eine negative (von links oben nach rechts unten) Steigung erhalten werden. Wie in Abbildung 20 schematisch gezeigt wird, erhält man aus der Steigung das relative Vorzeichen zweier  $J$ -Kopplungskonstanten. Eine positive Steigung bedeutet dann, dass beide betrachteten Kopplungskonstanten das gleiche Vorzeichen aufweisen, während bei einer negativen Steigung unterschiedliche Vorzeichen vorliegen müssen, da hier auf einer der beiden Frequenzachsen die Anordnung der Spinzustände  $\alpha$  und  $\beta$  wegen des negativen und positiven Vorzeichens umgedreht zur zweiten Achse sein muss. Es können wegen des Verbotes der Änderung des Spinzustandes des passiven Spins nur Übergänge ein nicht-verschwindendes Signal ergeben, bei denen der Spinzustand des passiven Kerns auf beiden Achsen  $\alpha$  beziehungsweise  $\beta$  ist<sup>[62]</sup>.



**Abbildung 20.** Schematische Darstellung der beiden verbleibenden Signale eines Kreuzpeak in einem COSY-Spektrum, bei der Berücksichtigung des Verbotes der Änderung des Spinzustandes des passiven Spins (Abbildung nach <sup>[62]</sup>). Die Spinzustände des passiven Spins sind mit  $\alpha_3$  beziehungsweise  $\beta_3$  bezeichnet. In der Teilabbildung a) sind die resultierenden Signale in einem Kreuzpeak aufgetragen, wenn beide Kopplungskonstanten das gleiche Vorzeichen tragen. Im dargestellten Fall sind beide Kopplungskonstanten positiv. Bei zwei negativen Vorzeichen müssen auf beiden Achsen die Spinzustände  $\alpha$  und  $\beta$  vertauscht werden, was aber auf die Form der verbleibenden Anteile des Kreuzpeaks keinen Einfluss hat. Teilabbildung b) zeigt die Situation bei unterschiedlichen Vorzeichen der Kopplungskonstanten. Der dargestellte Fall, trifft auf eine negative  $J_{13}$ - und eine positive  $J_{23}$ -Kopplungskonstante zu. Den umgekehrten Fall erhält man wiederum bei der Umkehr von  $\alpha$  und  $\beta$  auf beiden Achsen. Die Zahlen 1 und 2 stehen in den Abbildungen für die beiden Kerne, die ihren Spin ändern dürfen. Der passive Spin wird mit 3 bezeichnet. Somit erhalten im Falle des gemessenen Mangankomplexes die Wasserstoffatome  $\text{H}_{\text{br}}$  und  $\text{H}_{\text{t}}$  die Zahlen 1 und 2, sowie das Siliziumatom die Zahl 3. Die beiden Kopplungskonstanten  $J_{13}$  und  $J_{23}$  werden im konkreten Fall zu  $J(\text{H}_{\text{br}}-\text{Si})$  und  $J(\text{H}_{\text{t}}-\text{Si})$ .

Bei gleichem Vorzeichen liegt jeweils der mit  $\alpha$  bezeichnete Spinzustand in beiden Dimensionen des aufgenommenen COSY-Spektrums bei der größeren (im Fall, dass beide Kopplungskonstanten positiv sind) beziehungsweise kleineren (im Fall zweier negativer Kopplungskonstanten) chemischen Verschiebung  $\delta$ . Die beiden Fälle können jedoch im Experiment anhand der Steigung nicht unterschieden werden und daher werden sie als ein Fall zusammengefasst. Weist eine Kopplungskonstante ein positives und die andere ein negatives Vorzeichen auf, so liegt der passive Spin  $\alpha$  auf einer der beiden Achsen bei der höheren chemischen Verschiebung, während er auf der zweiten Achse eine niedrigere chemische Verschiebung als Spin  $\beta$  aufweist. Auch für diese Konstellation gibt es wieder zwei, im Experiment nicht zu unterscheidende Varianten, die davon abhängig sind, welche der beiden Kopplungskonstanten  $J_{13}$  beziehungsweise  $J_{23}$  das negative Vorzeichen trägt.

Bei den experimentell durchgeführten Untersuchungen ist noch zu beachten, dass neben den beiden verbliebenen Anteilen des Kreuzpeaks noch ein zentraler, sehr intensiver Peak vorhanden ist. Dies ist die Folge des Einflusses des NMR-inaktiven  $^{28}\text{Si}$ -Kerns (Kernspin = 0), der mit 92.23%<sup>[63]</sup> natürlicher Häufigkeit das häufigste stabile Siliziumisotop darstellt, auf die Wasserstoffkerne. Dabei tritt nur ein einzelner Peak auf, der sich zentral zwischen den Komponenten der durch die Kopplung zu einem NMR-aktiven  $^{29}\text{Si}$ -Kern (4.67% natürliche Häufigkeit<sup>[63]</sup>) mit einem Kernspin von  $\frac{1}{2}$  aufgespaltenen Anteile des Kreuzpeaks befindet.

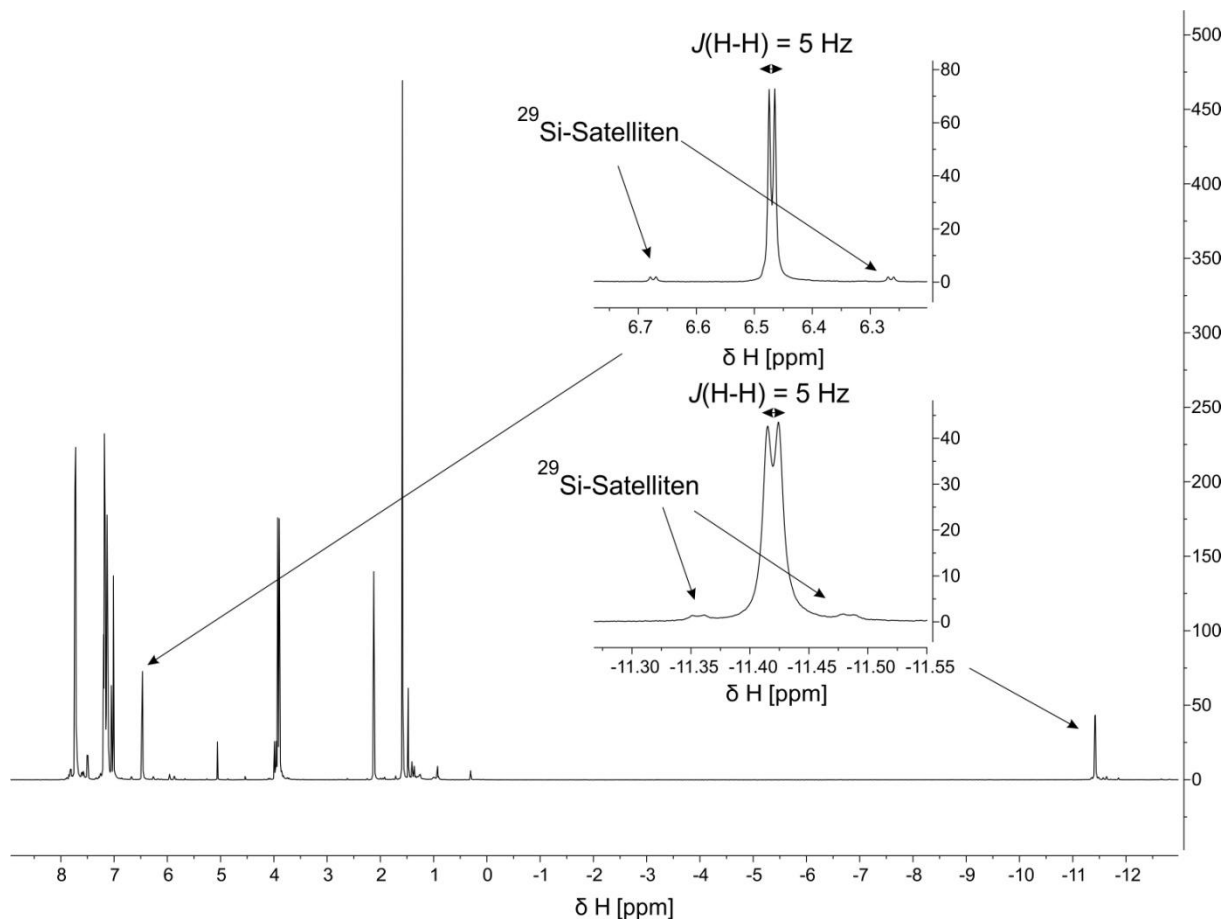
### 3.3 Experimentelle Bestimmung des Vorzeichens der Kopplungskonstanten in verschiedenen Mangan- und Titan-Komplexen

Die experimentelle Bestimmung des Vorzeichens der Silizium-Wasserstoff-Kopplungskonstante konnte im Rahmen dieser Arbeit an zwei Titanverbindungen sowie einer Manganverbindung erfolgreich durchgeführt werden. Die Messungen wurden von Herrn Dr. Klaus Eichele an der Universität Tübingen durchgeführt. In den nachfolgenden Kapiteln sind die erzielten Ergebnisse aufgezeigt. Für die Titanverbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** wurde eine COSY-Messung durchgeführt, für  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** eine HSQC-Messung (HSQC = Heteronuclear Single-Quantum Correlation) und für die Manganverbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1** wurde das Vorzeichen sowohl über die „Selective Population Transfer“ (SPT)-Methode als auch über eine COSY-Messung bestimmt.

### 3.3.1 (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>)

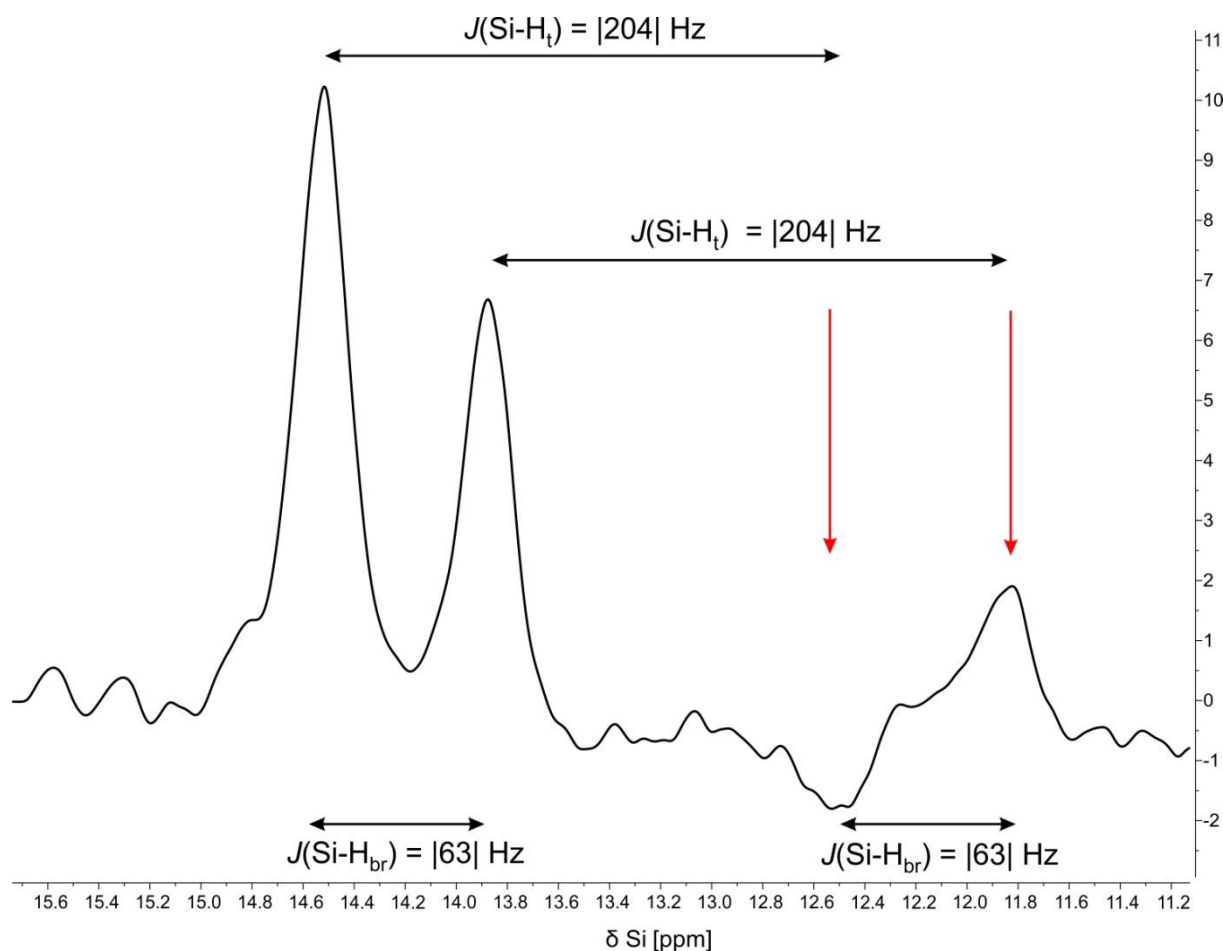
An dem Mangankomplex (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1** konnte bei NMR-Messungen an der Universität Tübingen das Vorzeichen der Si-H<sub>br</sub>-Kopplungskonstante erfolgreich bestimmt werden. Sowohl durch Selective Population Transfer-Messungen als auch durch eine <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-Messung konnte ein negatives Vorzeichen ermittelt werden. Die experimentell bestimmte Kopplungskonstante von -63 Hz steht in guter Übereinstimmung zu der von Dr. José Enrique Barquera-Lozada berechneten Kopplungskonstante (Programm: ADF<sup>[32]</sup>; Funktional: PBE0<sup>[33][34]</sup>; Basissatz: JCPL<sup>[64]</sup> (für die Atome, für welche die Kopplungskonstanten berechnet wurden<sup>[65][66][67]</sup>), sonst T2ZP<sup>[35]</sup>; relativistische Korrekturen: ZORA<sup>[36][37][38]</sup>) von -67 Hz. Schubert *et al.* publizierten im Jahre 1986 nur den Absolutwert von 64 Hz<sup>[2]</sup>, der ebenfalls sehr gut zu der von mir experimentell bestimmten Kopplungskonstante passt.

Abbildung 22 sowie Abbildung 23 zeigen die <sup>29</sup>Si-Spektren, die aus den beiden durchgeführten Selective Population Transfer-Experimenten, welche die Reaktion des Signals des verbrückenden beziehungsweise nicht-verbrückenden Wasserstoffatoms zeigen, erhalten wurden. Es wurde dabei in beiden Fällen mit der Entkopplerfrequenz, die zum jeweils niederfrequenten <sup>29</sup>Si-Satelliten des Signals der verbrückenden beziehungsweise nicht-verbrückenden Wasserstoffatoms im <sup>1</sup>H-Spektrum gehört, eingestrahlt. Die beiden Si-H-Kopplungskonstanten Si-H<sub>t</sub> und Si-H<sub>br</sub> wurden dabei einzeln betrachtet. Der jeweils rechte (mit betragsmäßig kleinerer chemischer Verschiebung) Peak des entstandenen Dubletts, wird dabei im Vergleich mit dem Dublett aus dem ungestörten <sup>29</sup>Si-Spektrum, kleiner als der linke. Dies zeigt an, dass die beiden Kopplungskonstanten  $J(\text{Si-H}_{\text{br}})$  und  $^1J(\text{Si-H}_{\text{t}})$  die gleichen Vorzeichen besitzen. Unter der Annahme aus Abschnitt 3.1, dass die  $^1J(\text{Si-H}_{\text{t}})$ -Kopplungskonstante ein negatives Vorzeichen trägt, lässt sich so das absolute Vorzeichen für  $J(\text{Si-H}_{\text{br}})$  als negativ bestimmen.

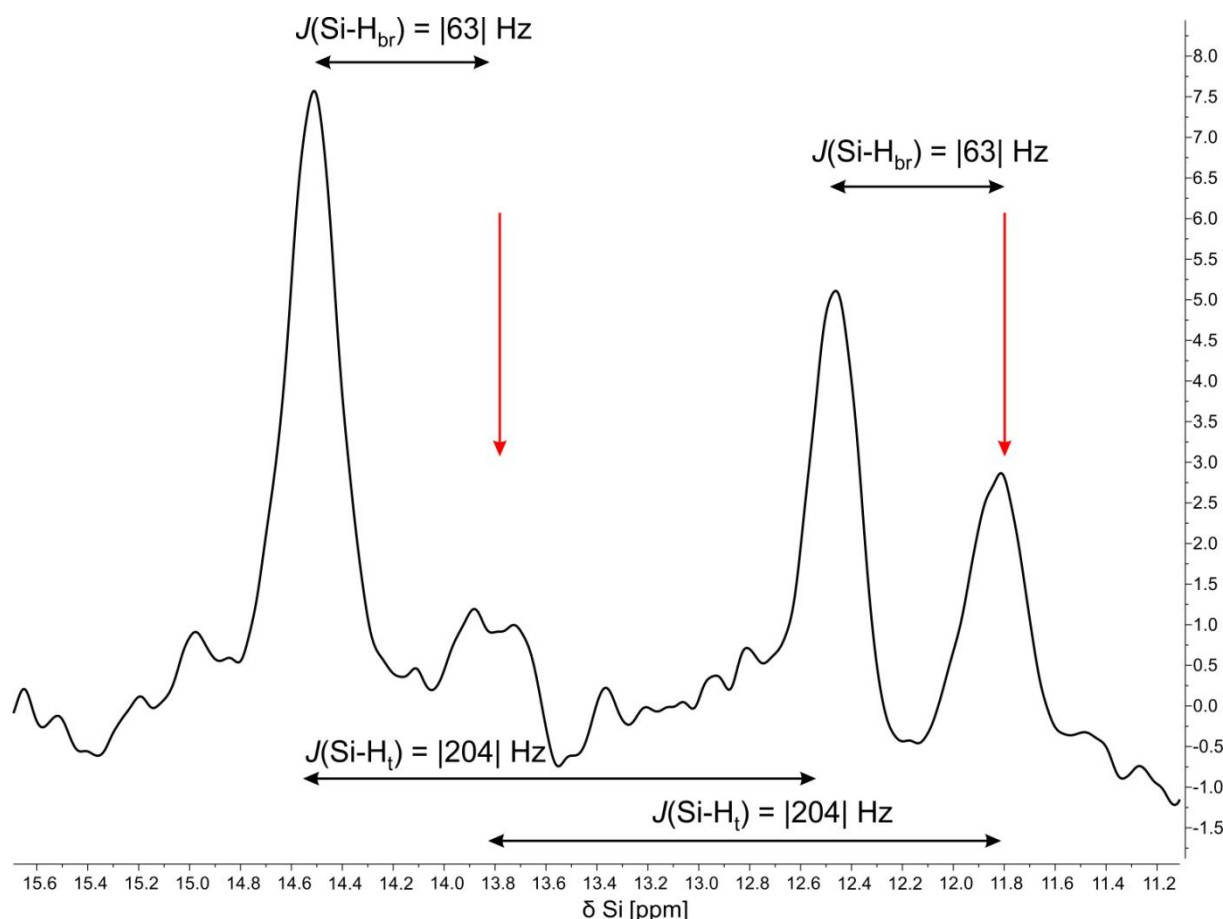


**Abbildung 21.**  $^1\text{H}$ -Spektrum der Verbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1**. Die Signale des verbrückenden Wasserstoffs bei -11.4 ppm sowie des nicht-verbrückenden Wasserstoffatoms bei 6.5 ppm sind nochmals vergrößert dargestellt. In den beiden Vergrößerungen sind die  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten deutlich zu erkennen.





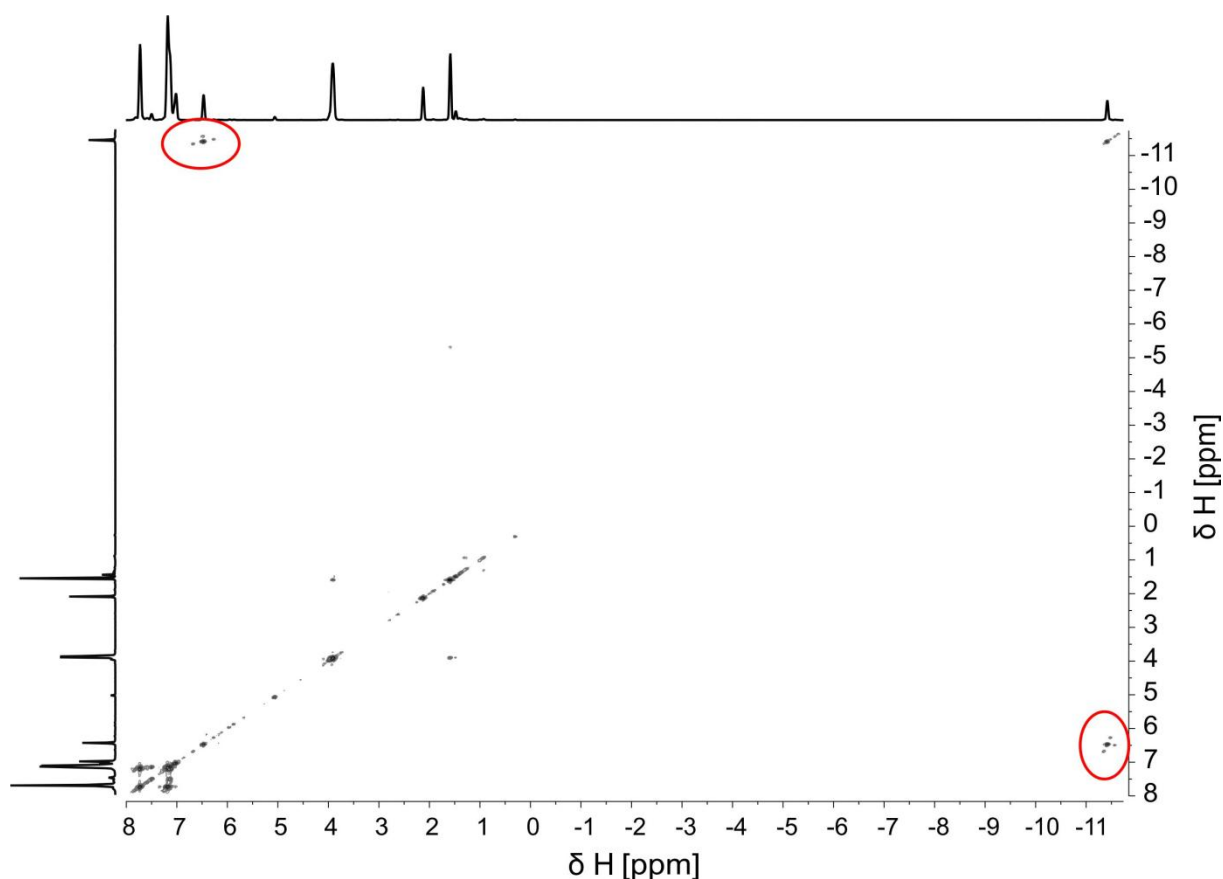
**Abbildung 22.** Spektrum der SPT-Messung der Verbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1** beim Einstrahlen auf den niederfrequenten  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten des nicht-verbrückenden Wasserstoffatoms  $\text{H}_t$  mit der Frequenz  $\nu = 3130.54 \text{ Hz}$ . Dabei wird das Spektrum, das ohne Beeinflussung ein Dublett von Dubletts zeigt, in der Art und Weise gestört, dass jeweils der rechte Peak (mit betragsmäßig kleinerer chemischen Verschiebung) (mit Pfeilen markiert), der zur  $J(\text{Si-H}_t)$ -Kopplungskonstanten gehört, verkleinert wird. Da diese  $^1J(\text{Si-H}_t)$ -Kopplungskonstante negativ ist, kann diese Messung zu Kalibrierungszwecken herangezogen werden und so mit Hilfe der zweiten Messung zur Bestimmung des absoluten Vorzeichens der  $J(\text{Si-H}_{br})$ -Kopplungskonstante verwendet werden.



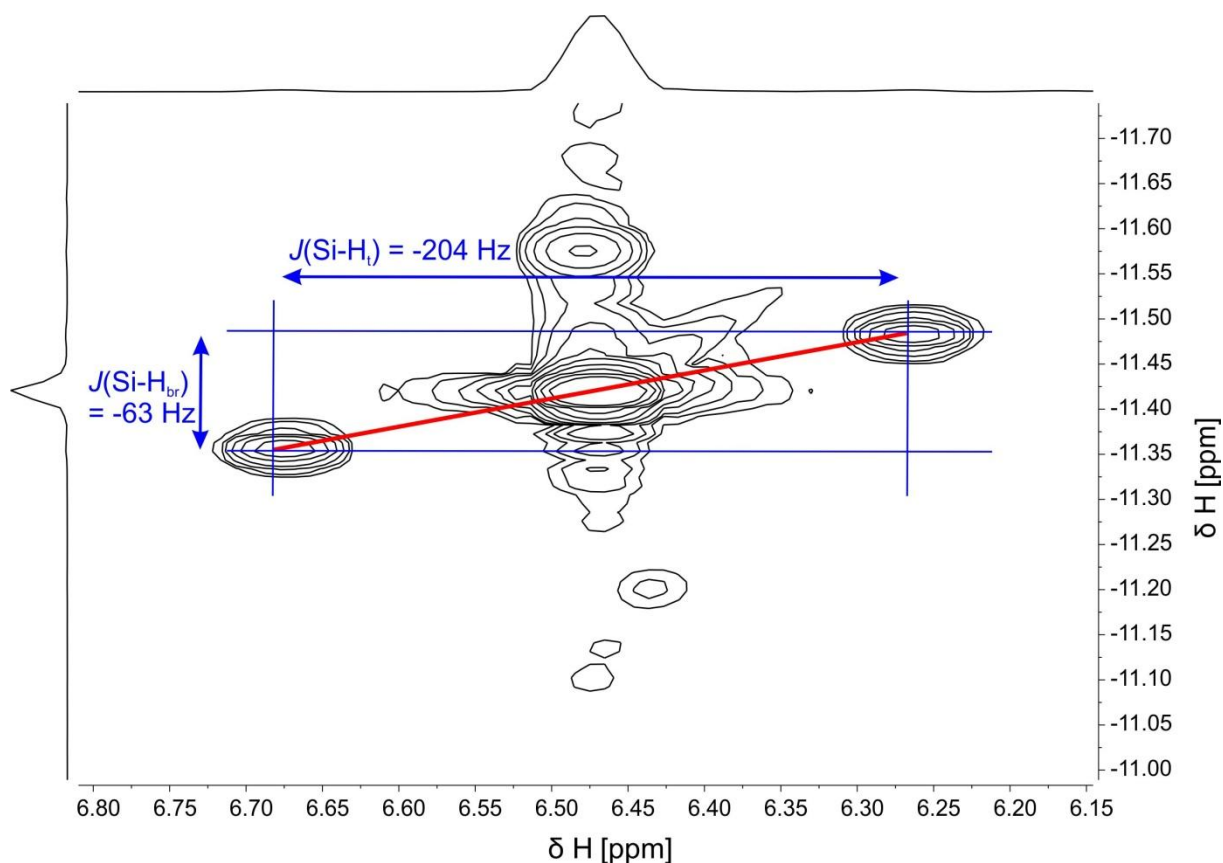
**Abbildung 23.** Spektrum der SPT-Messung beim Einstrahlen auf den niederfrequenten  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten des verbrückenden Wasserstoffatoms mit der Frequenz  $\nu = -5745.40$  Hz (die negative Frequenz ergibt sich hierbei aus der direkten Umrechnung aus der chemischen Verschiebung in ppm über die Anregungsfrequenz). Dabei lässt sich erkennen, dass jeweils der rechte Anteil des Dubletts (mit Pfeilen markiert), der zur  $J(\text{Si-H}_{\text{br}})$ -Kopplungskonstanten gehört, verkleinert wird. Wird die Verkleinerung der rechten Peaks in Abbildung 22 als negative Kopplungskonstante für  $J(\text{Si-H}_t)$  definiert, dann kann daraus geschlossen werden, dass auch die Kopplungskonstante für  $J(\text{Si-H}_{\text{br}})$  negativ ist.

Die Messzeit betrug etwa 6 Stunden pro Messung, da beide Kopplungskonstanten getrennt voneinander untersucht werden müssen. Trotz der relativ langen Messdauer, konnte kein zufriedenstellendes Signal zu Rausch Verhältnis erhalten werden.

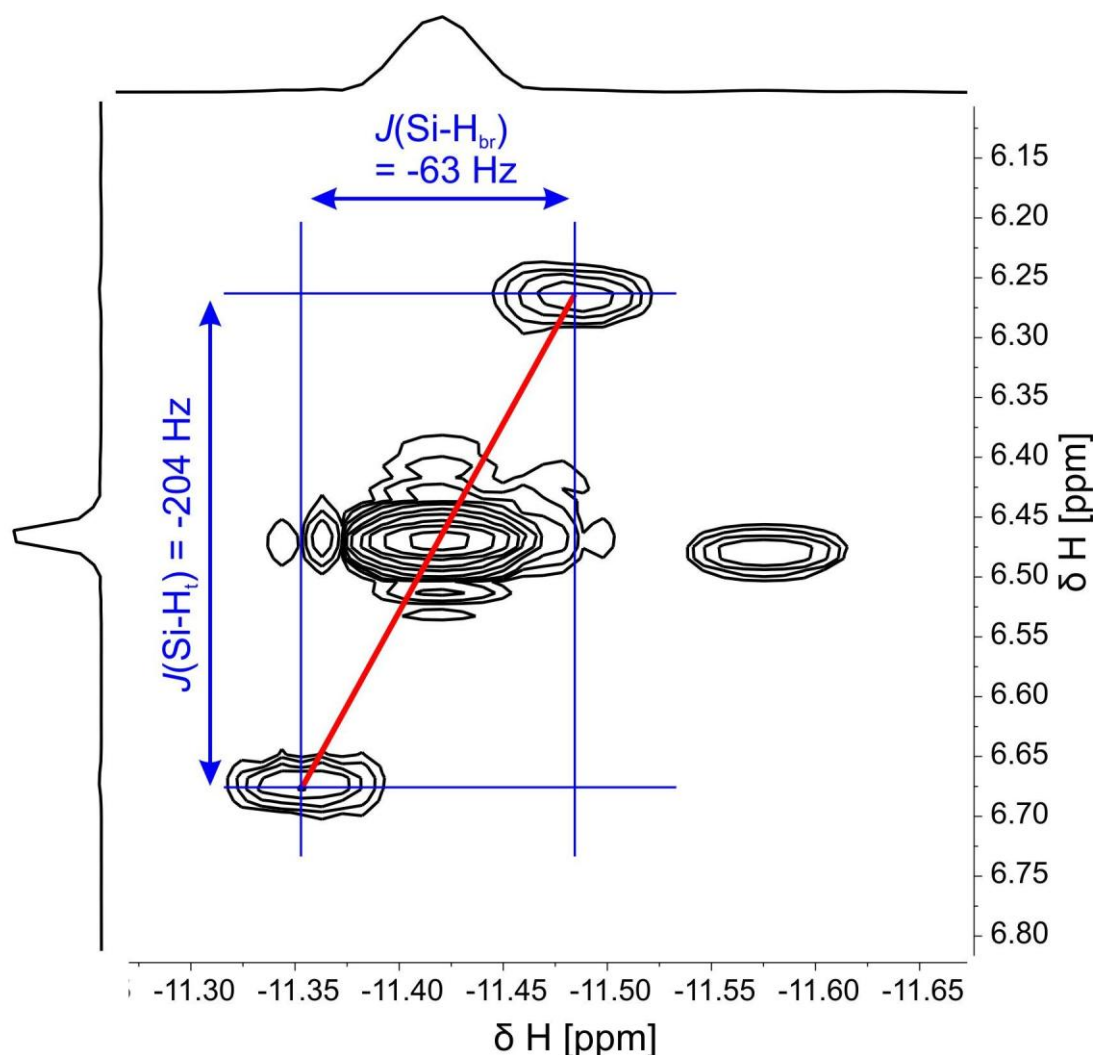
Zur Absicherung des Ergebnisses wurde das Vorzeichen zusätzlich noch durch eine  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Messung an der gleichen Probe bestimmt. Nach ebenfalls etwa 6 Stunden Messzeit konnte das in Abbildung 24 gezeigte Spektrum erhalten werden. Die  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten sind dabei deutlich zu erkennen. Die COSY-Methode kann wegen der besseren Auflösung bei kürzerer Messzeit der SPT-Methode vorgezogen werden. Auch diese Messung lieferte konsistent zu der SPT-Messung ein negatives Vorzeichen für die  $J(\text{Si-H}_{\text{br}})$ -Kopplungskonstante.



**Abbildung 24.**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1**. Die beiden markierten Kreuzpeaks sind in den beiden Vergrößerungen (in Abbildung 25 und Abbildung 26) deutlich erkennbar. Aufgrund der natürlichen Häufigkeit von  $^{28}\text{Si}$  von etwa 92.23%<sup>[63]</sup> ist der Beitrag des  $^1\text{H}$ -Signals ohne Kopplung betragsmäßig wesentlich größer als der Beitrag der Satellitensignale, die durch die Kopplung der Wasserstoffe mit einem  $^{29}\text{Si}$ -Kern (natürliche Häufigkeit 4.67%<sup>[63]</sup>) zustande kommen.



**Abbildung 25.** Vergrößerte Darstellung eines der beiden relevanten Kreuzpeaks zur Bestimmung des Vorzeichens der Si-H-Kopplungskonstante. Die beiden entscheidenden  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten wurden zur Verdeutlichung mit einer roten Geraden verbunden. Neben dem zentralen Peak, der aus der Kopplung zu einem  $^{28}\text{Si}$ -Kern resultiert, und den markierten  $^{29}\text{Si}$ -Satellitensignalen finden sich noch wenige kleinere Peaks im Spektrum, die lediglich Artefakte der Messung darstellen und keine Bedeutung für die Auswertung haben. Die positive Steigung der Verbindungsgeraden lässt eindeutig erkennen, dass die beiden untersuchten Kopplungskonstanten  $J(\text{Si-H}_{br})$  und  $J(\text{Si-H}_t)$  das gleiche Vorzeichen aufweisen.



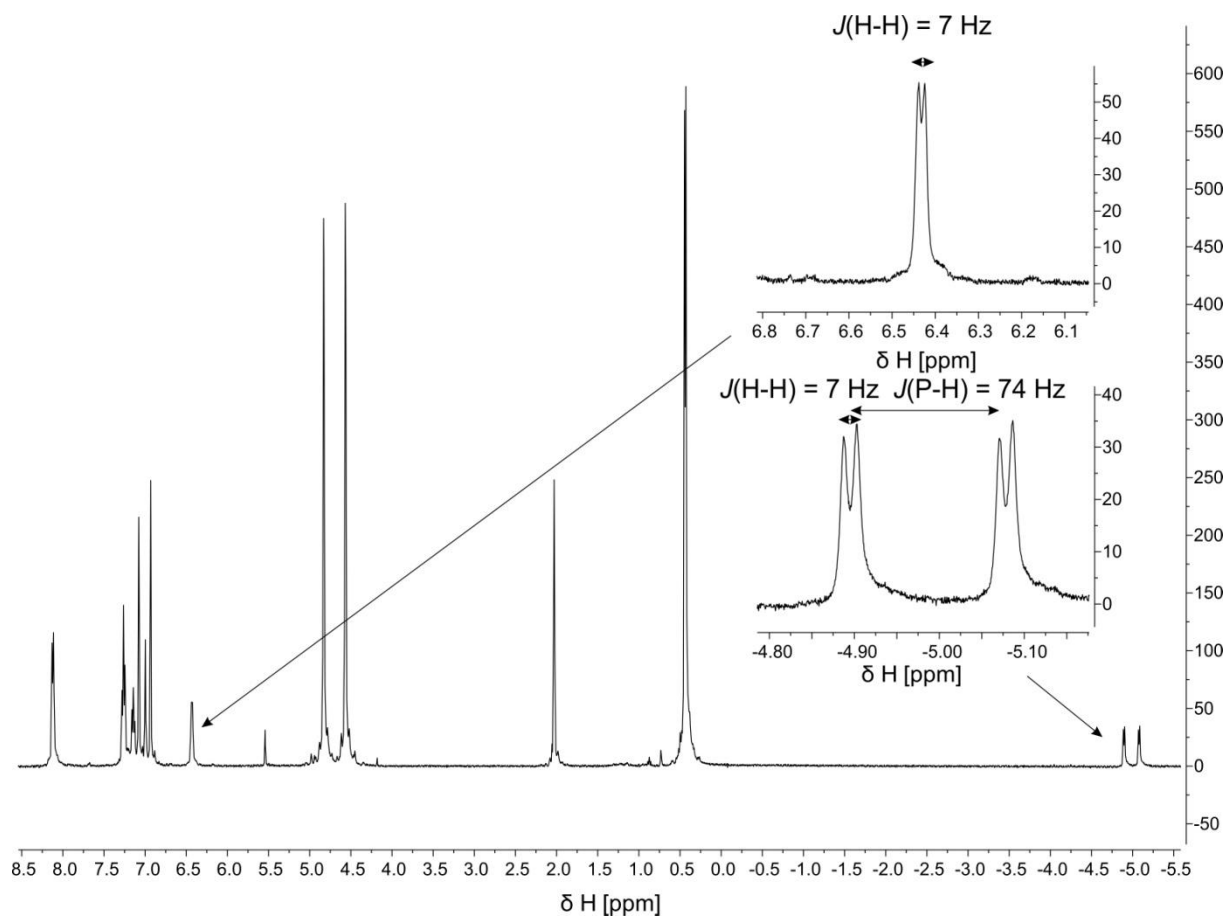
**Abbildung 26.** Darstellung des zweiten relevanten Kreuzpeaks in der Vergrößerung. Analog zu Abbildung 25 sind auch hier die beiden  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten mit einer roten Geraden verbunden. Da die beiden Kreuzpeaks lediglich an der Diagonale des Gesamtspektrums gespiegelt sind, müssen diese zwingend das gleiche Ergebnis liefern. So zeigt auch diese Verbindungsgerade eine positive Steigung und damit zwei gleiche Vorzeichen für die beiden beteiligten Kopplungskonstanten.

Bei beiden Wasserstoffatomen  $\text{H}_{\text{br}}$  und  $\text{H}_{\text{t}}$  lassen sich die  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten deutlich erkennen. Beim Verbinden der beiden zusammengehörigen Satelliten, erhält man für beide Signale (durch die Spiegelung an der Diagonale müssen beide Geraden zwingend die gleiche Steigung aufweisen) eine positive Steigung der Verbindungsgeraden. Daraus lässt sich, wie auch schon bei der SPT-Messung, das gleiche Vorzeichen für beide Kopplungskonstanten ableiten. Somit ergibt sich wiederum ein negatives Vorzeichen für die  $J(\text{Si-H}_{\text{br}})$ -Kopplungskonstante, da bei der  $1/(\text{Si-H}_{\text{t}})$ -Kopplungskonstanten aufgrund des unterschiedlichen Vorzeichen der beiden gyromagnetischen Verhältnisse von Wasserstoff und Silizium, von einem negativen Vorzeichen ausgegangen werden kann<sup>[59]</sup>.

### 3.3.2 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$

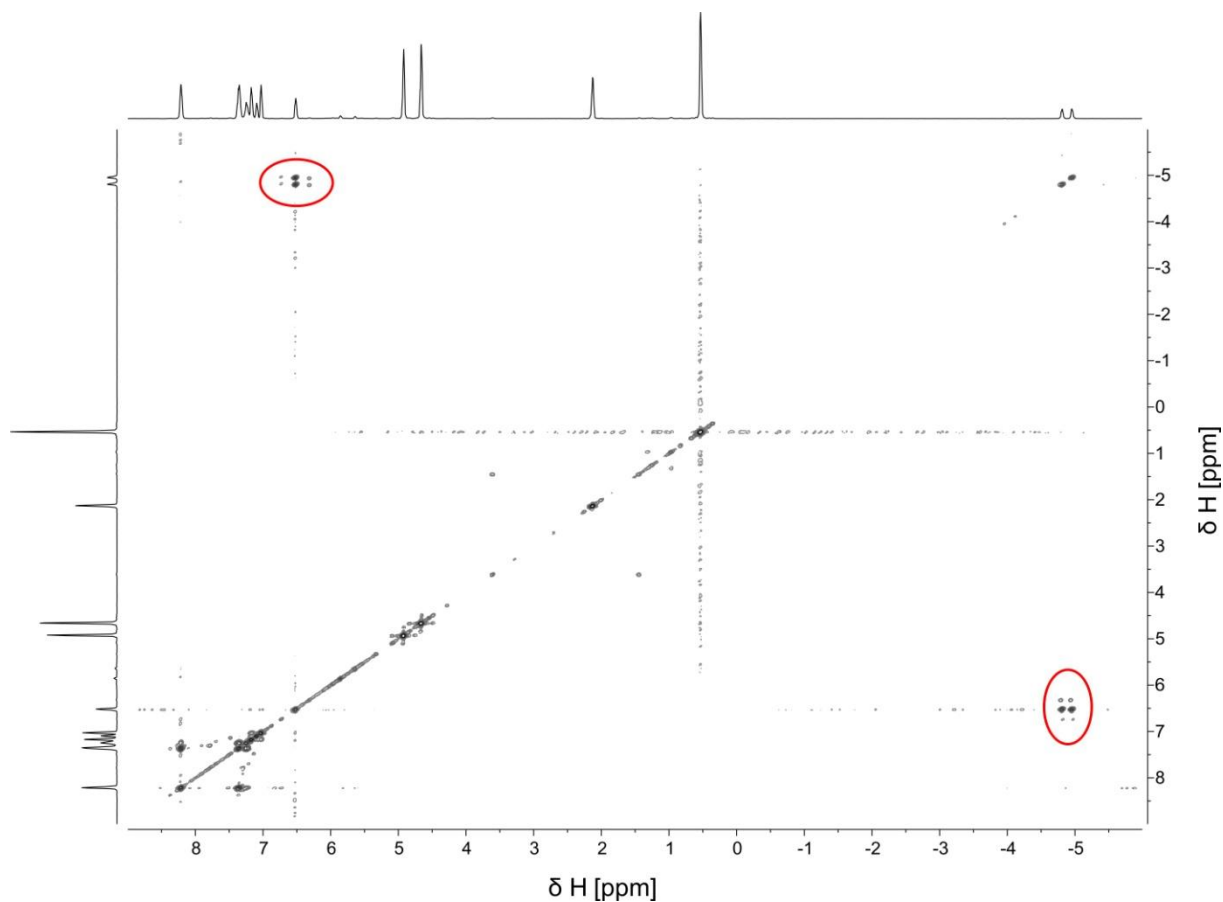
Neben der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Manganverbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1** wurde das relative Vorzeichen auch für die Titanverbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** experimentell bestimmt und in der Zwischenzeit von Scherer *et al.*<sup>[30]</sup> publiziert. Die Verbindung, welche nicht literaturbekannt ist, wurde von mir ausgewählt, da ein Hydrosilan mit einem Halogen- und zwei Wasserstoffsubstituenten die COSY-Messung ermöglicht und durch die Einführung des Chlorosubstituenten, direkt einen möglicherweise vorhandenen Unterschied zur Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** mit einem Hydrosilanliganden ohne Chlorosubstituenten zulässt. Die Entscheidung,  $\text{H}_2\text{SiPhCl}$  als Hydrosilan zu verwenden, erfolgte durch den flüssigen Aggregatzustand bei Raumtemperatur (Siedepunkt:  $41^\circ\text{C}$ <sup>[68]</sup>), welcher eine einfache Handhabung während der Synthese erlaubt. Alle weiteren Hydrosilane, die jeweils zwei Wasserstoffsubstituenten, einen Halogenliganden und einen weiteren Rest tragen und für diese Reihe der zu untersuchenden Verbindungen in Frage kommen, sind bei Raumtemperatur bereits gasförmig und fordern einen deutlich komplexeren Aufbau für die Synthese. Da die erhaltene Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** phasenrein darstellbar und gut messbar war, konnte somit auf die aufwendigere Synthese von Verbindungen mit den gasförmigen Hydrosilanen im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden.

Auf die Anwendung der Selective Population Transfer (SPT)-Methode wurde hierbei wegen der langen Messzeit und des relativ schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses verzichtet und lediglich die Bestimmung über die Messung des COSY-Spektrums durchgeführt. Aufgrund der geringen Stabilität der Verbindung in einer Toluollösung bei Raumtemperatur wurde die pulverförmige Probe in Toluol gelöst und sofort auf etwa  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt und bei dieser Temperatur gehalten. So war die notwendige Stabilität während der gesamten Messung gegeben, was über eine  $^1\text{H}$ -Messung nach Ende der COSY-Messung überprüft wurde.



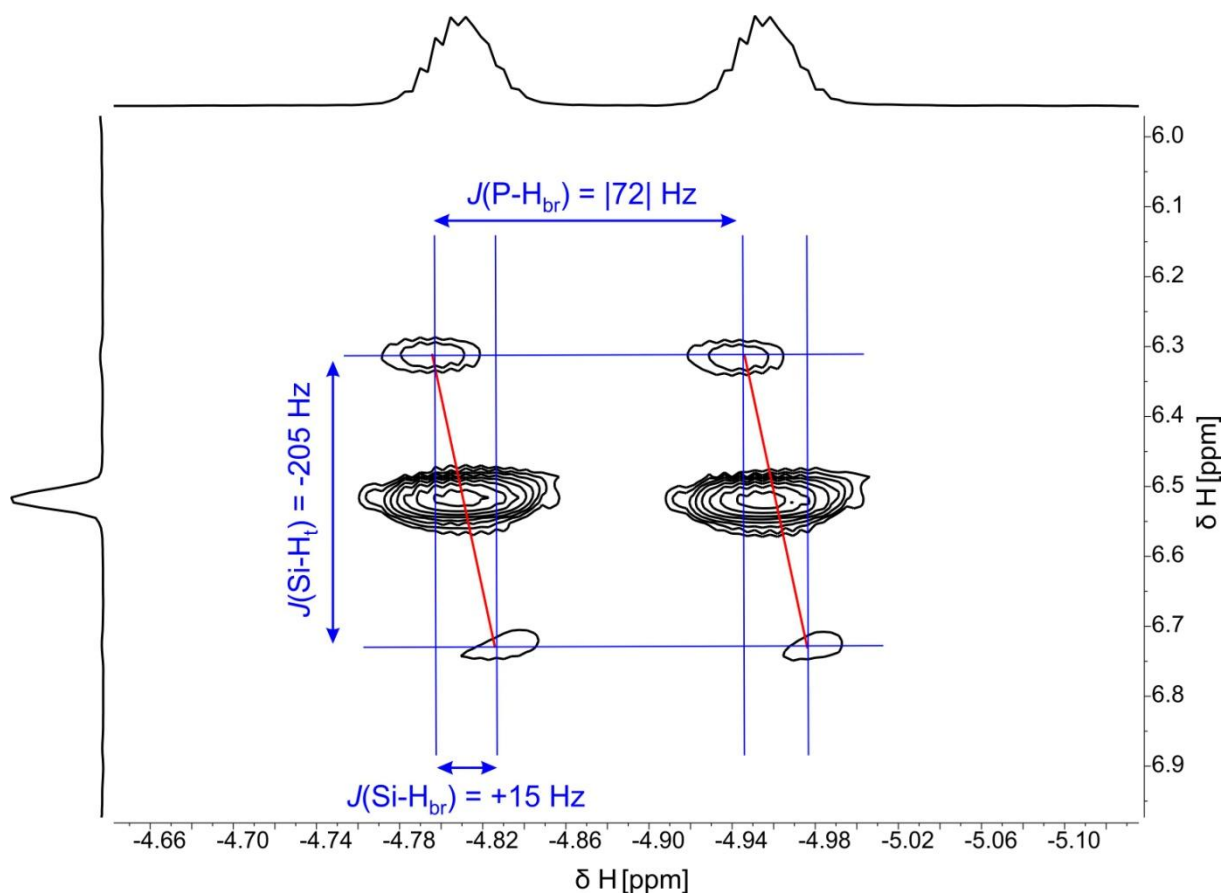
**Abbildung 27.**  $^1\text{H}$ -Spektrum der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17**. Die Signale des verbrückenden Wasserstoffatoms bei -5.0 ppm sowie des nicht-verbrückenden Wasserstoffatoms bei 6.4 ppm sind nochmals vergrößert dargestellt.

Das aus der COSY-Messung der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** erhaltene Spektrum ist in Abbildung 28 gezeigt.

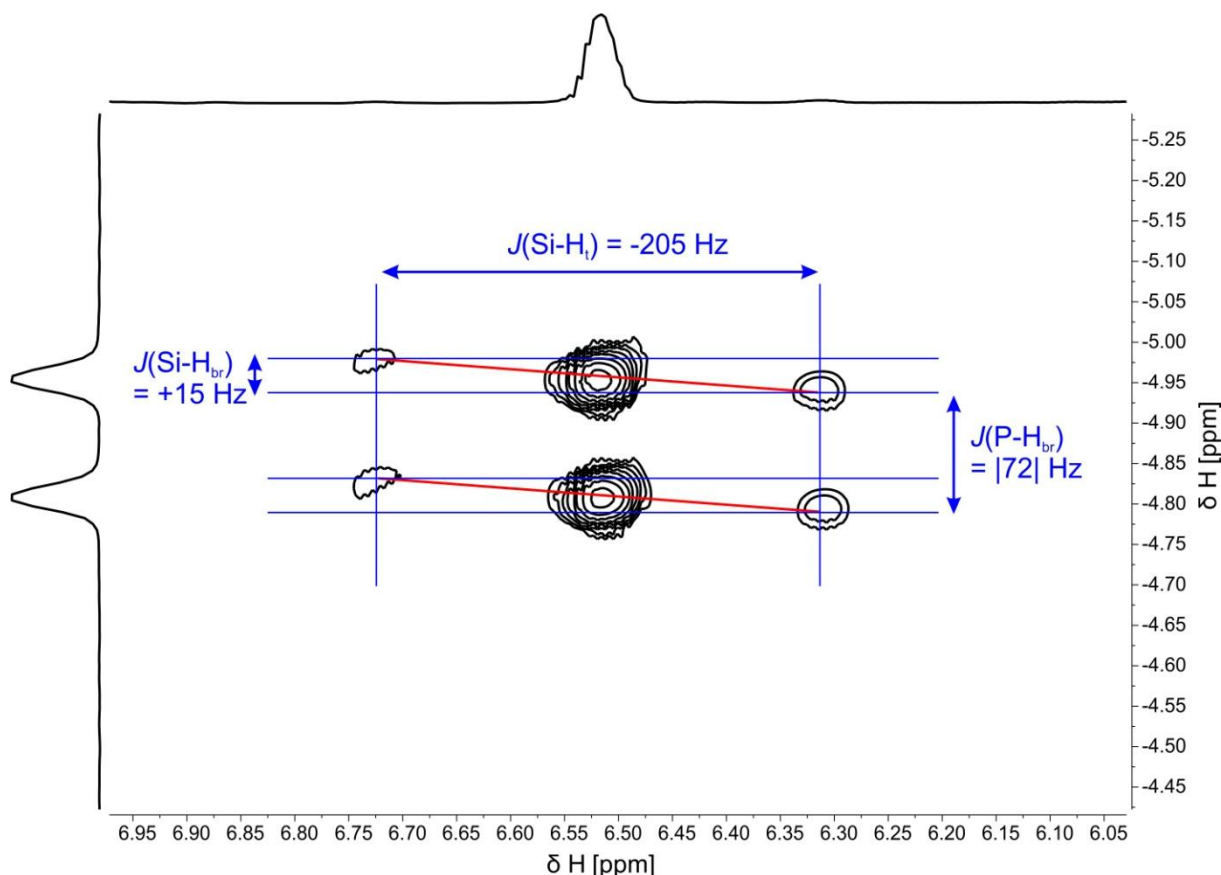


**Abbildung 28.** In dem gemessenen  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17**<sup>[30]</sup> sind die beiden relevanten Kreuzpeaks deutlich zu erkennen und zusätzlich durch rote Ellipsen gekennzeichnet. In Abbildung 29 und Abbildung 30 sind die beiden Bereiche noch vergrößert dargestellt.





**Abbildung 29.** Vergrößerte Darstellung eines der beiden Kreuzpeaks, die zur Vorzeichenbestimmung verwendet wurden. Die Verdopplung der Signale ist hierbei auf die P-H-Kopplung zurückzuführen und kann für die  $J(Si-H)$ -Vorzeichenbestimmung vernachlässigt werden. Die rot eingezeichneten Verbindungslinien der beiden  $^{29}Si$ -Satelliten weisen bei dieser Verbindung eine negative Steigung auf. Daraus lässt sich ableiten, dass die  $^1J(Si-H_t)$  und die  $J(Si-H_{br})$  Kopplungskonstanten unterschiedliche Vorzeichen besitzen müssen<sup>[30]</sup>.



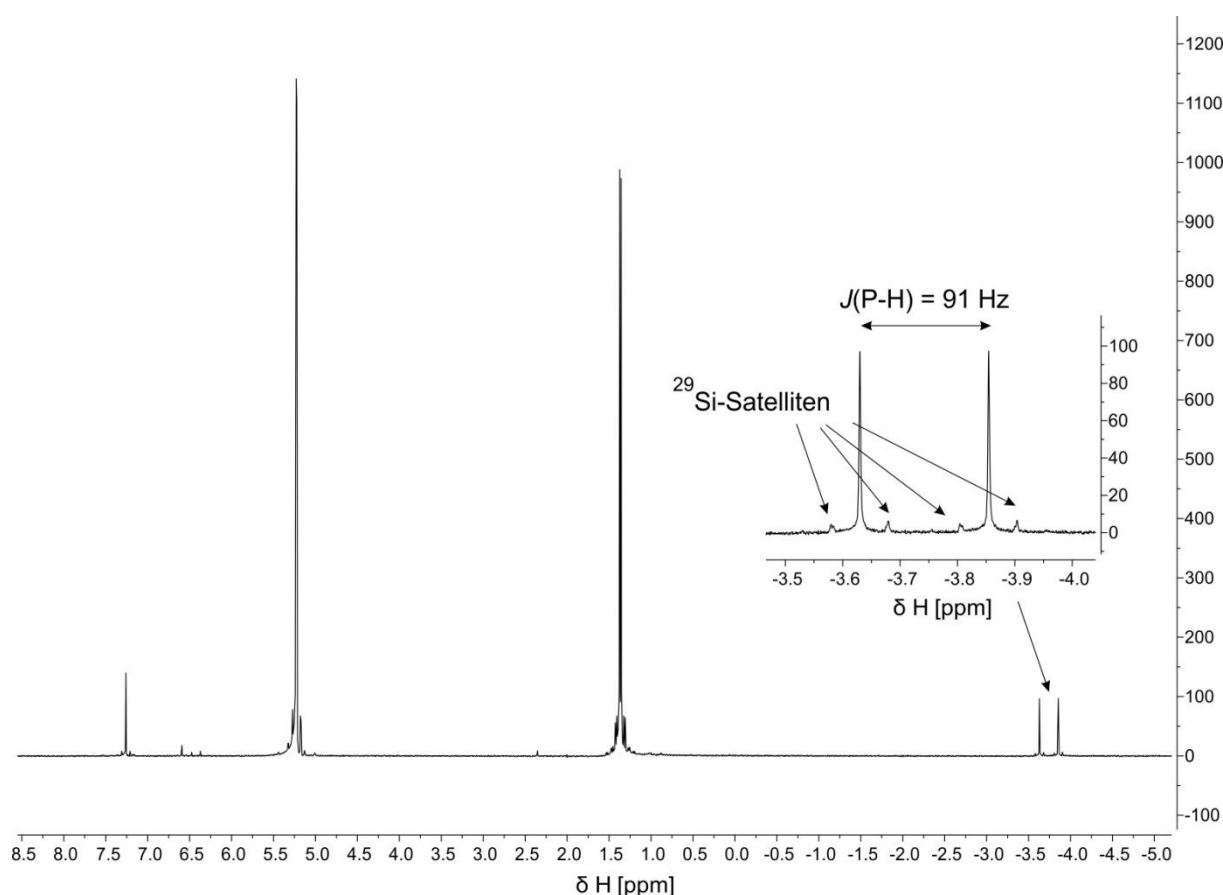
**Abbildung 30.** Vergrößerte Darstellung des zweiten Kreuzpeaks. Aufgrund der Spiegelung an der Diagonale des Gesamtspektrums, ist hieraus die gleiche Information wie aus Abbildung 29 zu entnehmen<sup>[30]</sup>.

Aufgrund der beobachteten negativen Steigung der Verbindungsgeraden der beiden  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten kann geschlossen werden, dass die beiden Kopplungskonstanten  $J(\text{Si-H}_{\text{br}})$  und  $^1J(\text{Si-H}_{\text{t}})$  unterschiedliche Vorzeichen besitzen. Wie auch schon bei der zuvor betrachteten Manganverbindung ist auch hier die  $^1J(\text{Si-H}_{\text{t}})$ -Kopplungskonstante als negativ anzusehen. Unter dieser Voraussetzung ist dann die, für die weiteren Betrachtungen interessante, Kopplungskonstante zwischen Si und  $\text{H}_{\text{br}}$  positiv und weist einen Wert von +15 Hz auf. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem theoretisch berechneten Wert von +26 Hz (Details zur Rechnung befinden sich zu Beginn des Kapitels 3.3.1) überein.

### 3.3.3 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$

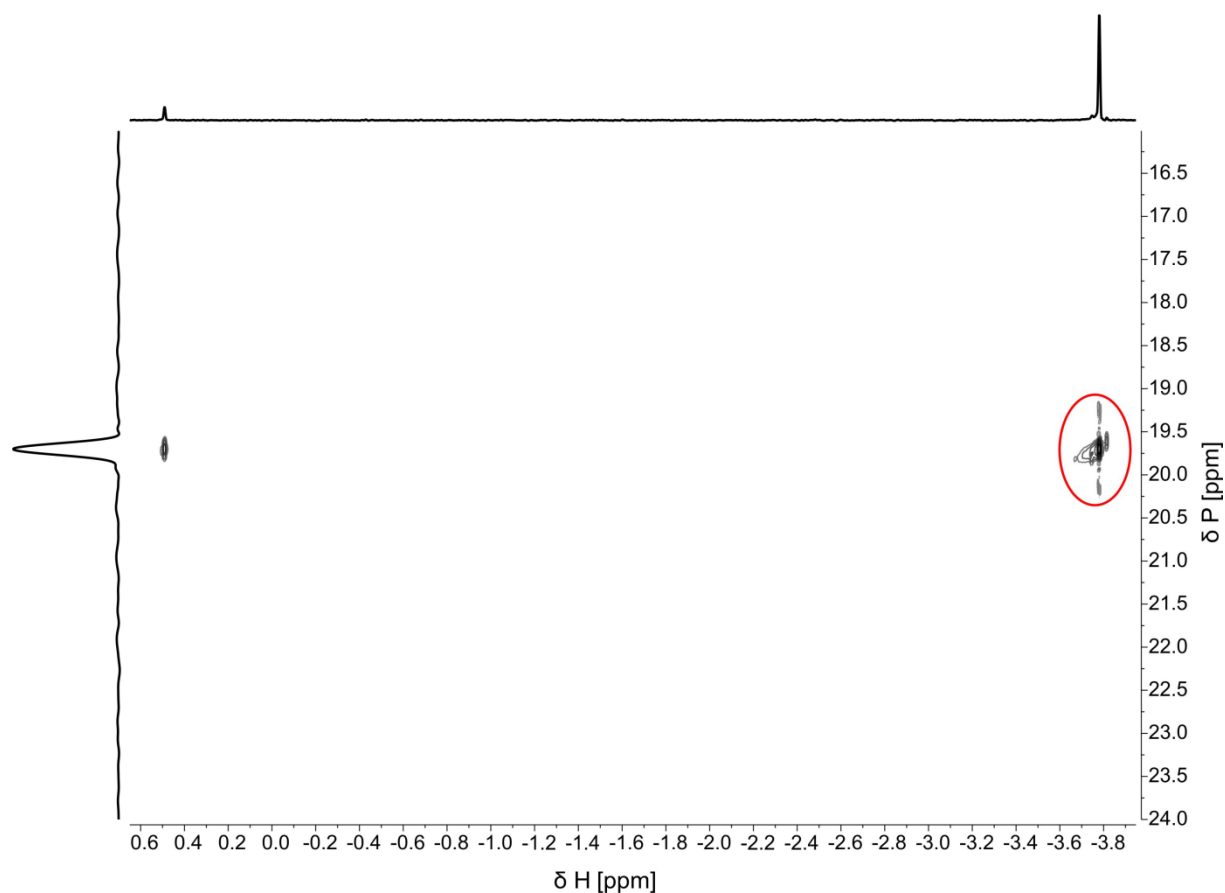
Bei der Vorzeichenbestimmung an der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** konnte kein  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum aufgenommen werden, da nur ein Wasserstoffatom am Silizium vorhanden ist. Als Alternative wurde eine  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HSQC-Messung (HSQC = Heteronuclear Single-Quantum Correlation) durchgeführt. Die Auswertung kann hierbei über die Steigung der Verbindungsgeraden der verbleibenden zwei Anteile des Peaks im HSQC-Spektrum analog zu den COSY-Messungen durchgeführt werden. Es ist dabei aber zu beachten, dass auf den beiden

Achsen die chemische Verschiebung von unterschiedlichen Kernen aufgetragen wird. Im konkreten Fall werden Wasserstoff und Phosphor als aktive Spins und wie schon bei den vorhergehenden Fällen  $^{29}\text{Si}$  als passiver Spin verwendet. Die aufgetragenen Kopplungskonstanten sind dann folglich  $J(\text{Si-H}_{\text{br}})$  und  $^2J(\text{Si-P})$ . Die  $^2J(\text{Si-P})$ -Kopplungskonstante wird hierbei als Referenz für die Bestimmung des absoluten Vorzeichens herangezogen, da diese als positiv anzusehen ist. Dieses absolute Vorzeichen wurde wiederum über die gyromagnetischen Verhältnisse von  $^{29}\text{Si}$  ( $<0$ ) und  $^{31}\text{P}$  ( $>0$ ) hergeleitet. Aus den theoretischen Rechnungen ergibt sich ein Wert von +63 Hz für die  $^2J(\text{Si-P})$ -Kopplungskonstante, was die Ableitung der positiven Kopplungskonstanten aus den gyromagnetischen Verhältnissen bestätigt. Die Ergebnisse dieser Vorzeichenbestimmung sind ebenfalls bereits von Scherer *et al.*<sup>[30]</sup> publiziert worden.

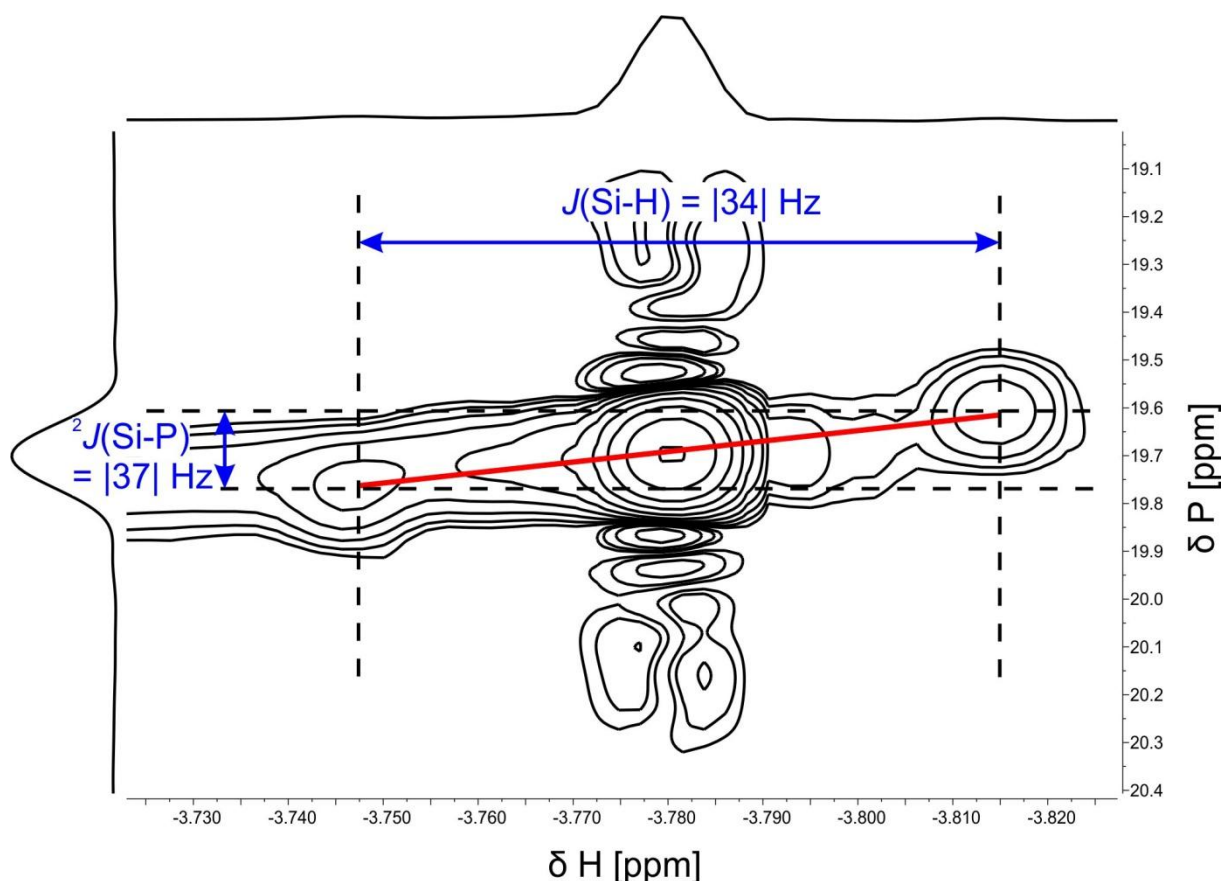


**Abbildung 31.**  $^1\text{H}$ -Spektrum der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  5l<sup>30l</sup>. Das Signal des verbrückenden Wasserstoffatoms bei -3.75 ppm ist nochmals vergrößert dargestellt. In der Vergrößerung sind die  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten deutlich zu erkennen.

In Abbildung 32 ist das experimentell aufgenommene  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HSQC-Spektrum für die Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** gezeigt.



**Abbildung 32.** Experimentell aufgenommenes HSQC-Spektrum der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5**<sup>[30]</sup>. Der rot markierte Bereich zeigt den relevanten Peak, der durch die Wechselwirkung zwischen dem verbrückenden Wasserstoff und dem Phosphoratom der Trimethylphosphingruppe hervorgerufen wird. In Abbildung 33 ist der für die Vorzeichenbestimmung interessante Bereich nochmals vergrößert dargestellt.



**Abbildung 33** zeigt den vergrößerten Ausschnitt aus dem HSQC-Spektrum der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5**<sup>[30]</sup>. Die beiden  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten sind mit einer roten Geraden verbunden. Die zwei interessanten Kopplungskonstanten  $^2J(\text{Si-P})$  beziehungsweise  $J(\text{Si-H}_{\text{br}})$  sind mit blauen Pfeilen eingezeichnet.

Die Auswahlkriterien für die Steigung der Verbindungsgeraden sowie in der Folge daraus die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten können auch für den Fall der HSQC-Messung wie in Kapitel 3.2 für die COSY-Messung herangezogen werden. Somit ergibt sich aus der positiven Steigung der Verbindungsgeraden im hier vorliegenden Fall für  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5**, dass beide Kopplungskonstanten  $J(\text{Si-H}_{\text{br}})$  und  $^2J(\text{Si-P})$  das gleiche Vorzeichen aufweisen. Wenn man nun annimmt, dass die  $^2J(\text{Si-P})$ -Kopplungskonstante positiv ist, ist also auch diese  $J(\text{Si-H}_{\text{br}})$ -Kopplungskonstante positiv. Jedoch steht hierfür der Beweis noch aus. Dieses positive Vorzeichen stimmt mit dem theoretisch berechneten Wert von +56 Hz überein. Hierbei ist in der Originalliteratur von Ignatov *et al.* allerdings ein negatives Vorzeichen publiziert. Dort ist die Aussage „*sign of  $^2J(\text{Si,P})$  is negative and was determined in the analogous complex  $(\text{Cp}(\text{ArN})\text{Ta}(\text{PMe}_3)(\text{H})(\text{SiMePhH})$  by comparison to the negative sign of  $J(\text{Si,H})$  which we reported previously*“<sup>[8]</sup> zu finden. In den Zusatzinformationen der von Ignatov *et al.* erwähnten Literaturstelle<sup>[28]</sup> wird jedoch eine positive  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante beschrieben. Daraus ergibt sich folglich ein Widerspruch in der Argumentation von Ignatov *et al.* Der Ursprung dieses Widerspruches konnte trotz der Kommunikation mit den Korrespondenzautoren des entsprechenden Papers nicht geklärt werden, da die Originalspektren der

Vorzeichenbestimmung der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante in der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** nicht mehr auffindbar waren<sup>[69]</sup>.

Alle drei betrachten Verbindungen, an denen es möglich war das Vorzeichen der Kopplungskonstanten experimentell zu bestimmen, zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Zwar liegen teilweise wenige Hz zwischen den beiden Werten, jedoch ist die Vorzeichenbestimmung zuverlässig möglich. In Tabelle 7 sind die im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Werte, sowie die theoretisch berechneten Werte gegen die literaturbekannten Kopplungskonstanten aufgetragen.

**Tabelle 7.** Zusammenfassung der experimentell bestimmten Kopplungskonstanten und der Vergleich mit den, am Lehrstuhl CPM von Herrn Dipl.-Phys. Kilian Batke, theoretisch berechneten Werten (Programm: ADF<sup>[32]</sup>; Funktional: PBE0<sup>[33]</sup><sup>[34]</sup>; Basissatz: JCPL<sup>[64]</sup> (für die Atome, für welche die Kopplungskonstanten berechnet wurden<sup>[65]</sup><sup>[66]</sup><sup>[67]</sup>), sonst TZ2P<sup>[35]</sup>; relativistische Korrekturen: ZORA<sup>[36]</sup><sup>[37]</sup><sup>[38]</sup>), sowie mit den bereits publizierten Werten aus der Literatur.

Verbindung	Experiment	Theorie	Literatur
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$ <b>17</b>	+15 Hz	+23 Hz	-
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$ <b>5</b>	34  Hz	+58 Hz	-34 Hz <sup>[8]</sup>
$(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ <b>1</b>	-63 Hz	-68 Hz	64 Hz  <sup>[2]</sup>

### 3.4 Zusammenhang zwischen $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten, Siliziumhybridisierung und Si-H-Bindungslänge

Von der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante kann nicht direkt auf die Bindungsstärke der zugehörigen Si-H-Bindung und darüber hinaus auf die Bindungslänge geschlossen werden<sup>[28][70][48]</sup>. In einzelnen Fällen kann man zwar entsprechende Trends erkennen, die jedoch nicht für vollständige Serien der Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiH}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **13-15** und **5** beziehungsweise  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) (Me = Methyl) **10-12** und **5** gelten. Somit muss also neben der Si-H-Bindungslänge noch mindestens eine weitere Komponente für die Veränderung der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante bei der Substitution der Wasserstoffatome beziehungsweise Methylgruppen durch die Chloratome beteiligt sein. Eine mögliche Komponente ist hierbei die Hybridisierung des Siliziumatoms, da sich durch die Beteiligung der Chloratome die Anteile von s- und p-Orbitalen an den Bindungen verändern. Durch die Bentsche Regel<sup>[71]</sup>, welche die Beeinflussung von Eigenschaften wie Bindungslänge, Bindungswinkel und Kopplungskonstanten in Abhängigkeit von der Hybridisierung des zentralen Atoms (in der Originalliteratur meist ein Kohlenstoffatom) beschreibt, tritt eine Veränderung der Kopplungskonstante aber auch der Bindungslänge auf. Hierbei sind die Kopplungskonstanten umso größer, je größer der s-Anteil am zentralen Atom ist. Die Bindungslänge wird mit zunehmendem s-Anteil kürzer. So treten bei den von Bent untersuchten Kohlenwasserstoffen bei einer  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms die längsten Bindungslängen auf, wogegen die  $\text{sp}$ -hybridisierten Kohlenstoffatome an den kurzen Bindungen beteiligt sind.

Bei der Betrachtung der Titanverbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **10-12** und **5** sowie  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiH}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **13-15** und **5** lassen sich deutliche Zusammenhänge zwischen den Kopplungskonstanten und den entsprechenden Bindungslängen erkennen. Das Einfügen des ersten Chlorosubstituenten am Siliziumatom führt zu einer Verkürzung der Si-H-Bindungslänge im Vergleich mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_3)$  **10** beziehungsweise  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiH}_3)$  **13**. Mit der weiteren Einführung zusätzlicher Chlorosubstituenten bis schließlich in der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** im Hydrosilanliganden 3 Chlorosubstituenten vorliegen, nimmt die Bindungslänge der Si-H-Bindung kontinuierlich zu. Das Vorzeichen der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante in den Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_3)$  **10** und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiH}_3)$  **13** ist negativ und wechselt nach positiv für alle untersuchten Verbindungen aus den beiden Serien, die mindestens einen Chlorosubstituenten am Siliziumatom enthalten (siehe Abbildung 34). Dieser Wechsel des Vorzeichens weist darauf hin, dass bei den beiden Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_3)$  **10** und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiH}_3)$  **13**, welche keinen Halogensubstituenten am Siliziumatom tragen, die  $^1J(\text{Si-H})$ -Kopplung (die direkte Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoff- und Siliziumatom ist betragsmäßig größer als die

Wechselwirkung über das Metallzentrum) überwiegt, wohingegen für die halogenhaltigen Komplexe eine stärker werdende  $^2J(\text{Si-M-H})$ -Kopplung dominant ist, da in diesen Verbindungen ein höherer Grad der oxidativen Addition vorliegt, welcher sich in der Stärke der  $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$   $\pi$ -Rückbindung widerspiegelt. Die beobachtete Kopplungskonstante  $J^{\text{obs}}$  ist dabei stets die Summe aus  $^1J$ - und  $^2J$ -Kopplung. Bei der Untersuchung der Kopplungen zwischen einem Silizium- und einem Wasserstoffatom ist  $^1J(\text{Si-H}) < 0$  und  $^2J(\text{Si-M-H}) > 0$ .

$$J^{\text{obs}}(\text{Si-H}) = ^1J(\text{Si-H}) + ^2J(\text{Si-M-H})$$

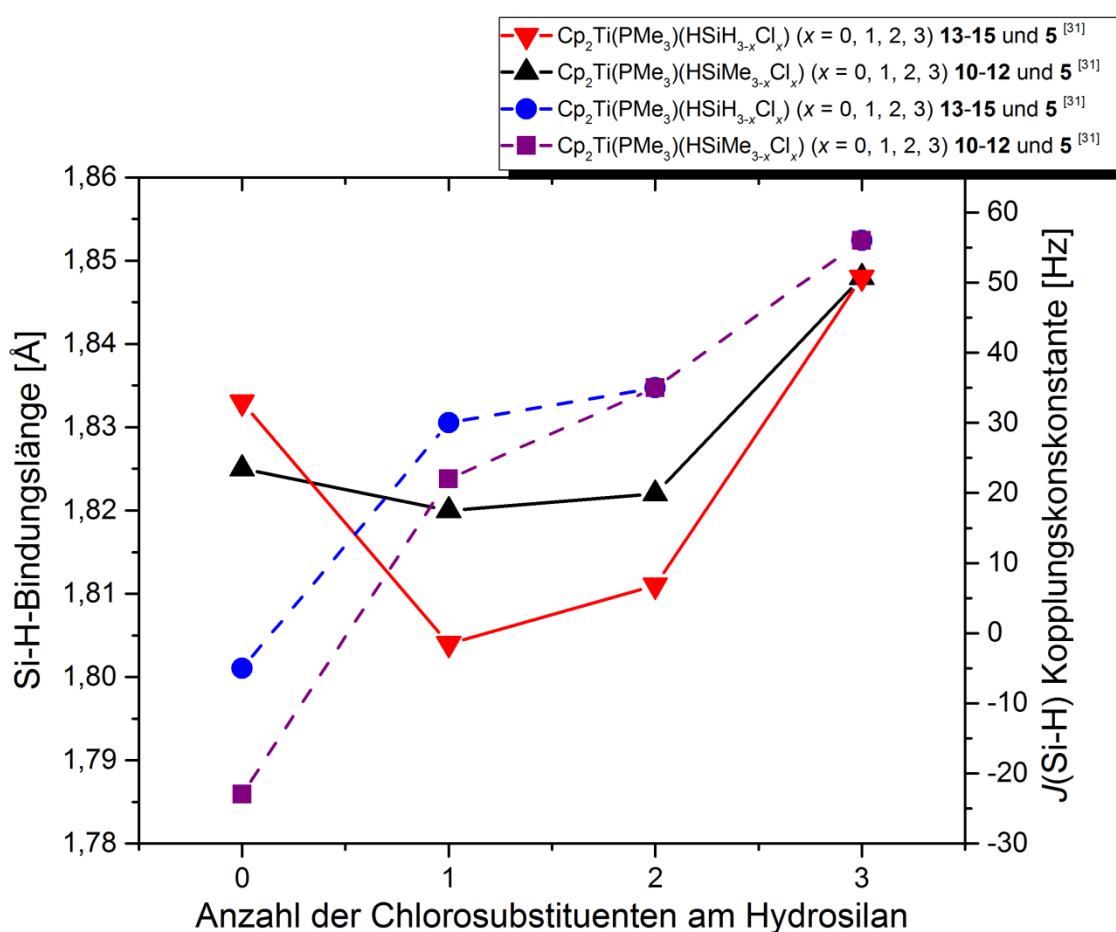
Die Wechselwirkung zwischen dem HOMO und LUMO+4 repräsentiert eine  $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$   $\pi$ -Rückbindung und die Wechselwirkung zwischen HOMO und HOMO-33 stellt das bindende  $\sigma(\text{Si-H})$ -Orbital dar (siehe Abbildung 35). Da  $^1J(\text{Si-H})$  und  $^2J(\text{Si-M-H})$  in dem delokalisierten elektronischen System der  $[\text{Si}, \text{M}, \text{H}]$ -Einheit nicht ausreichend definiert sind, wird nun das MO-Modell angewandt, um Zusammenhänge zwischen  $J(\text{Si-H})$  und dem Fortschreiten der oxidativen Addition der Si-H-Bindung an das Metallzentrum zu untersuchen.<sup>[30]</sup> Aus diesem Grund werden die Bezeichnungen der Kopplungskonstanten ab dieser Stelle nun geändert. Aus  $^1J(\text{Si-H})$  wird  $J_{\sigma}(\text{Si-H})$  und aus  $^2J(\text{Si-M-H})$  wird  $J_{\pi}(\text{Si-M-H})$ .

Aufgrund der Vorzeichen der gyromagnetischen Konstanten für Wasserstoff ( $+26.7519 \times 10^7 \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$ )<sup>[51]</sup> und Silizium ( $-5.3190 \times 10^7 \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$ )<sup>[51]</sup> ist die  $^1J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante in den meisten Fällen negativ<sup>[72]</sup>. Die  $^2J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante ist somit meist positiv<sup>[60][72]</sup>. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, wurden diese Annahmen jeweils durch theoretische Rechnungen von Dr. José Enrique Barquera-Lozada und Dipl.-Phys. Kilian Batke untersucht und bestätigt. Folglich bedeutet eine negative Kopplungskonstante  $J^{\text{obs}}(\text{Si-H})$ , einen dominierenden Anteil von  $J_{\sigma}(\text{Si-H})$  über  $J_{\pi}(\text{Si-M-H})$ , während eine positive  $J^{\text{obs}}(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante anzeigt, dass die  $J_{\pi}(\text{Si-M-H})$ -Kopplung betragsmäßig die  $J_{\sigma}(\text{Si-H})$ -Kopplung überragt. Problematisch wird die Auswertung jedoch, wenn  $J_{\sigma}(\text{Si-H})$  und  $J_{\pi}(\text{Si-M-H})$  betragsmäßig etwa gleich groß sind und sich nahezu beziehungsweise komplett kompensieren. So wurden für die untersuchten Verbindungen die  $J_{\sigma}(\text{Si-H})$ - und die  $J_{\pi}(\text{Si-M-H})$ -Komponenten aus den Theoriewerten getrennt betrachtet.

Für die untersuchten Verbindungsreihen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **10-12** und **5** sowie  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiH}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **13-15** und **5** bedeutet dies, dass bei den halogenfreien Verbindungen die direkte Wechselwirkung zwischen dem Siliziumatom und dem verbrückenden Wasserstoffatom stärker ist, als die Kopplung von Silizium und Wasserstoff über das Titanatom. Erst durch die Einführung der Chloratome wird die direkte kovalente Bindung zwischen Silizium und dem verbrückenden Wasserstoff soweit geschwächt beziehungsweise aktiviert, dass die Kopplung über die beiden Bindungen H-Ti sowie Ti-Si zum dominierenden



Einfluss wird. Da die Si-H-Bindungslänge nahezu invariant ist, ist sie ein schlechtes Kriterium für den Fortschritt der oxidativen Addition. Ein besseres Kriterium ist die  $M$ -Si-Bindung, welche mit zunehmender Zahl an elektronegativen Substituenten kürzer wird. Dadurch wird auch die  $M \rightarrow \sigma^*(H-Si-X)$  Rückbindung dominant. Dies deutet darauf hin, dass aus den  $\sigma$ -Silan-Komplexen  $Cp_2Ti(PMe_3)(HSiMe_3)$  **10** und  $Cp_2Ti(PMe_3)(HSiH_3)$  **13** mit einer  $3z2e$ -Bindung durch die Einführung der Chlorsubstituenten allmählich ein Titanhydrid gebildet wird. Jedoch ist die Bildung des Hydrides bei den untersuchten Bindungen nicht vollständig, da auch bei der Verbindung  $Cp_2Ti(PMe_3)(HSiCl_3)$  **5** noch eine Bindung zwischen verbrückendem Wasserstoff und Silizium erkennbar ist und auch noch eine Kopplungskonstante von  $|34|$  Hz (experimenteller Wert) messbar ist. Diese Ergebnisse befinden ebenfalls in der Veröffentlichung von Scherer *et al.*<sup>[30]</sup>.



**Abbildung 34.** Auftragung der Si-H-Bindungslängen (durchgezogene Linien) und  $J(Si-H)$ -Kopplungskonstanten (gestrichelte Linien) der Titanverbindungen der Serien  $Cp_2Ti(PMe_3)(HSiMe_{3-x}Cl_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **10-12** und **5** sowie  $Cp_2Ti(PMe_3)(HSiH_{3-x}Cl_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **13-15** und **5**<sup>[31]</sup>.

Bei der Betrachtung der NBOs (natural bond orbitals) der freien Hydrosilane  $HSiH_{3-x}Cl_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) (**22**, **23**, **24**, **25**) konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Hybridisierung am Siliziumatom, bei der statt der delokalisierten Molekülorbitale die lokalen Atomorbitale betrachtet werden und den zugehörigen Kopplungskonstanten erkannt werden.

Diese Beobachtung lässt sich auch durch die Bentsche Regel<sup>[71]</sup> erklären. Hierbei folgen auf einen steigenden s-Anteil am Silizium aus den Si-H-NBOs betragsmäßig größere Werte für die untersuchte Silizium-Wasserstoff-Kopplungskonstante im NMR. Die entsprechenden Werte sind hierzu in Tabelle 8 aufgelistet. Die Berechnungen der NBOs erfolgten durch Herrn Dipl.-Phys. Kilian Batke mit dem Programm NBO 5.0<sup>[73]</sup>.

**Tabelle 8.** Zusammenhang zwischen der Hybridisierung und der Si-H-Kopplungskonstanten in den freien Hydrosilanen  $\text{HSiH}_{3-x}\text{Cl}_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **22-25**.

Verbindung	Hybridisierung	$J(\text{Si-H})$ [Hz]
$\text{HSiH}_3$ <b>22</b>	$\text{sp}^3$	200.3
$\text{HSiH}_2\text{Cl}$ <b>23</b>	$\text{sp}^{2.8}$	232.3
$\text{HSiHCl}_2$ <b>24</b>	$\text{sp}^{2.6}$	282.6
$\text{HSiCl}_3$ <b>25</b>	$\text{sp}^{2.4}$	364.7

Dieser Zusammenhang zwischen Hybridisierung eines Atoms und der zugehörigen Kopplungskonstante im NMR wurde bereits 1959 von Muller und Pritchard<sup>[74][75]</sup> publiziert, wobei dort jeweils nur der Betrag der Kopplungskonstanten betrachtet wird, da auch in der Bentschen Regel<sup>[71]</sup> keine Aussagen über das Vorzeichen gemacht werden. In unseren Untersuchungen werden zusätzlich auch noch die Vorzeichen der Kopplungskonstanten berücksichtigt.

Für die Reihen der Titankomplexe  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiH}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **13-15** und **5** beziehungsweise  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **10-12** und **5** konnten die Si-H-NBOs nicht explizit analysiert werden, da die NBO Partitionierung fehlschlug und einen zu großen Beitrag besetzter virtueller Orbitale lieferte.

### 3.5 Betrachtung der Molekülorbitale, die zur Kopplungskonstante beitragen

Aus den theoretischen Rechnungen lassen sich die entsprechenden Molekülorbitale (die Berechnung erfolgte von Herrn Dipl.-Phys. Kilian Batke mit dem Programm DGrid<sup>[76]</sup>) herausfiltern, die einen signifikanten Beitrag zur untersuchten Silizium-Wasserstoff-Kopplungskonstante liefern. Abbildung 35 zeigt schematisch die beteiligten Atom- und Molekülorbitale für die Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5**, die den dominierenden Einfluss an der Silizium-Wasserstoff-Kopplungskonstante aufweisen. Die theoretisch berechnete Kopplungskonstante besteht dabei aus vier Komponenten (Fermi-Kontakt (FC), Spin Dipol (SD), diamagnetischer Spin-Orbit (DSO), sowie

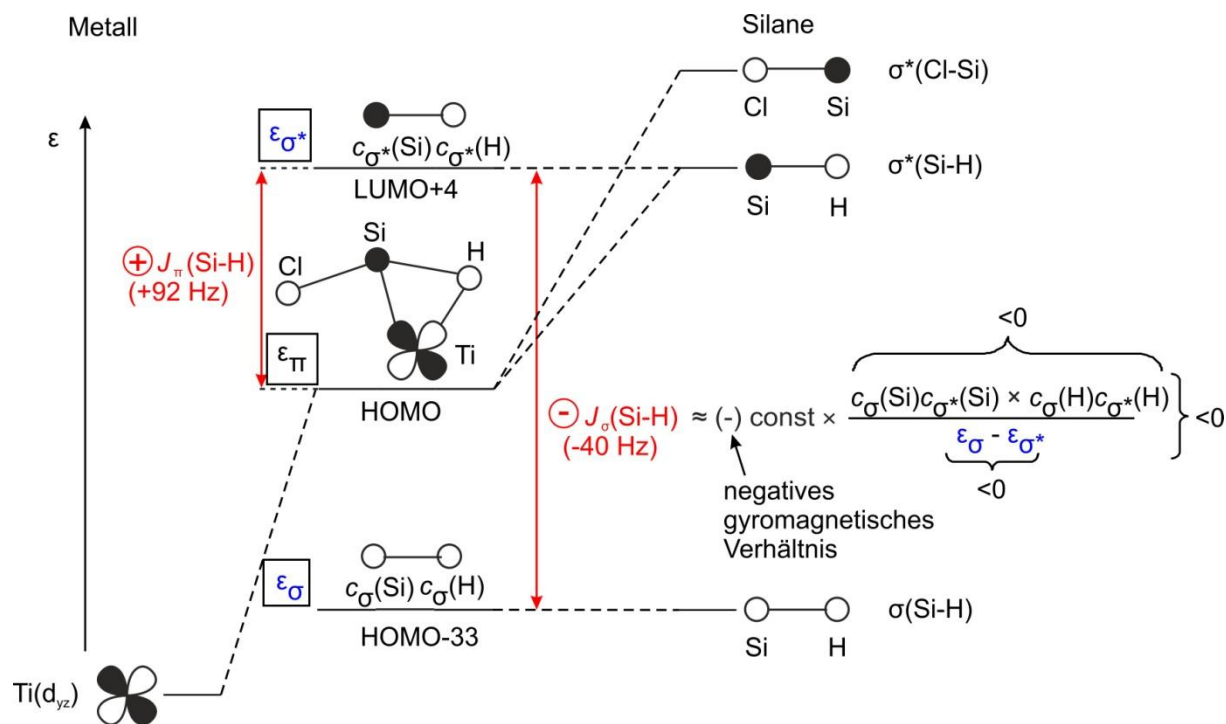
paramagnetischer Spin-Orbit (PSO)) von denen aber der Fermi-Kontakt-Beitrag nahezu vollständig die resultierende Kopplungskonstante bestimmt. Deshalb wurde im Weiteren nur noch der Fermi-Kontakt-Anteil (FC) berücksichtigt, der die Wechselwirkung der im betrachteten Atom vorhandenen Elektronen mit dem äußeren Magnetfeld beschreibt<sup>[61]</sup>.

Der individuelle Beitrag der Molekülorbitale zu den  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten lässt sich mit der nachfolgenden Formel (1) von Autschbach *et al.* <sup>[77]</sup> veranschaulichen. Diese besteht aus drei Komponenten. Der negative Vorfaktor (-1) berücksichtigt das negative gyromagnetische Verhältnis von Silizium. Der Nenner spezifiziert den Energieunterschied zwischen dem bindenden und dem anti-bindendem Energieniveau der jeweils interagierenden Orbitale. Da das anti-bindende Energieniveau  $\varepsilon_{\sigma^*}$  stets höher als das bindende  $\varepsilon_{\sigma}$  liegt, ist der Nenner immer negativ. Der Zähler besteht aus den Koeffizienten  $c_{\sigma}$  beziehungsweise  $c_{\sigma^*}$  der beiden an der Kopplung beteiligten Atomsorten (Silizium und Wasserstoff). Dabei ist jeweils entscheidend ob das Vorzeichen des Koeffizienten im bindenden und im anti-bindenden Zustand gleich ist, oder unterschiedlich. Bei zwei gleichen Vorzeichen innerhalb einer Atomsorte ist das Produkt aus  $c_{\sigma}$  und  $c_{\sigma^*}$  positiv, während zwei unterschiedliche Vorzeichen ein negatives Produkt liefern. Das wiederum daraus gebildete Produkt, kann somit entweder positiv oder negativ sein, was wiederum eine positive beziehungsweise negative Kopplungskonstante zur Folge hat.

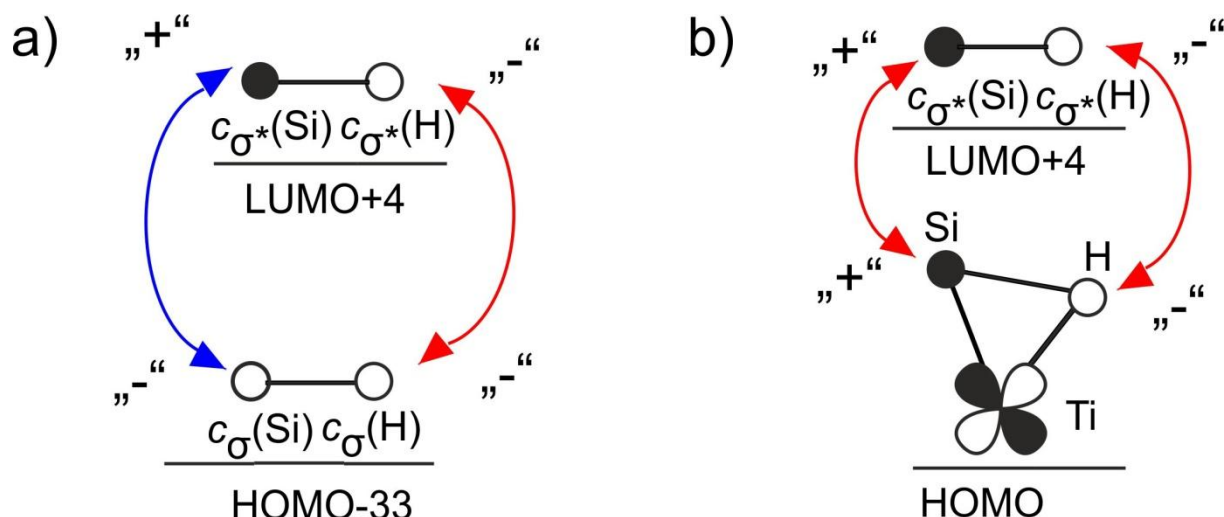
$$J(\text{SiH}) = -1 \times \text{const} \times \frac{c_{\sigma}(\text{Si})c_{\sigma^*}(\text{Si}) \times c_{\sigma}(\text{H})c_{\sigma^*}(\text{H})}{\varepsilon_{\sigma} - \varepsilon_{\sigma^*}} \quad (1)$$

In Abbildung 35 sowie in Abbildung 36 kann dies für die beiden Anteile  $J_{\sigma}(\text{Si-H})$  und  $J_{\pi}(\text{Si-M-H})$  der Kopplungskonstante  $J^{\text{obs}}(\text{Si-H})$  anschaulich gezeigt werden. Für die  $J_{\sigma}(\text{Si-H})$ -Komponente kann für  $c_{\sigma}(\text{Si})$   $c_{\sigma^*}(\text{Si})$  ein negativer Produktwert aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen in HOMO-33 und LUMO+4 und für  $c_{\sigma}(\text{H})$   $c_{\sigma^*}(\text{H})$  ein positiver Produktwert gefunden werden. Der Zähler weist deshalb einen negativen Wert auf und zusammen mit den beiden negativen Anteilen aus dem Vorfaktor und dem Nenner ergibt sich ein negatives Vorzeichen für die  $J_{\sigma}(\text{Si-H})$ -Komponente der Kopplungskonstante. Die gleichen Überlegungen liefern für die  $J_{\pi}(\text{Si-M-H})$ -Komponente zwischen HOMO und LUMO+4 positive Produkte der AO-Koeffizienten (AO = Atomorbital) für Silizium und Wasserstoff. Aus diesem positiven Anteil und den beiden anderen negativen Anteilen ergibt sich insgesamt ein positives Vorzeichen für die  $J_{\pi}(\text{Si-M-H})$ -Komponente. Die gesamte Kopplungskonstante  $J^{\text{obs}}$  ist dann die Summe der einzelnen Beiträge  $J_{\sigma}(\text{Si-H})$  und  $J_{\pi}(\text{Si-M-H})$ . Für die betrachtete Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** ergibt sich aus den beiden Fermi-Kontakt-Beiträgen eine Kopplungskonstante von  $J^{\text{obs}}(\text{Si-H}) = (-40 \text{ Hz}) + (+92 \text{ Hz}) = +52 \text{ Hz}$ . Die gesamte Rechnung, die alle Beiträge berücksichtigt, liefert einen Wert von +58 Hz. Der Fehler, der bei der Annahme entsteht, dass die

Fermi-Kontakt-Beiträge ausreichend sind, um das Vorzeichen und den Betrag der Kopplungskonstanten zu bestimmen, ist also relativ klein. Die Ergebnisse für die Titanverbindung befinden sich auch bei Scherer *et al.*<sup>[30]</sup> und wurden, wie auch für die nachfolgenden Manganverbindungen, von Herrn Dipl.-Phys.Kilian Batke berechnet.

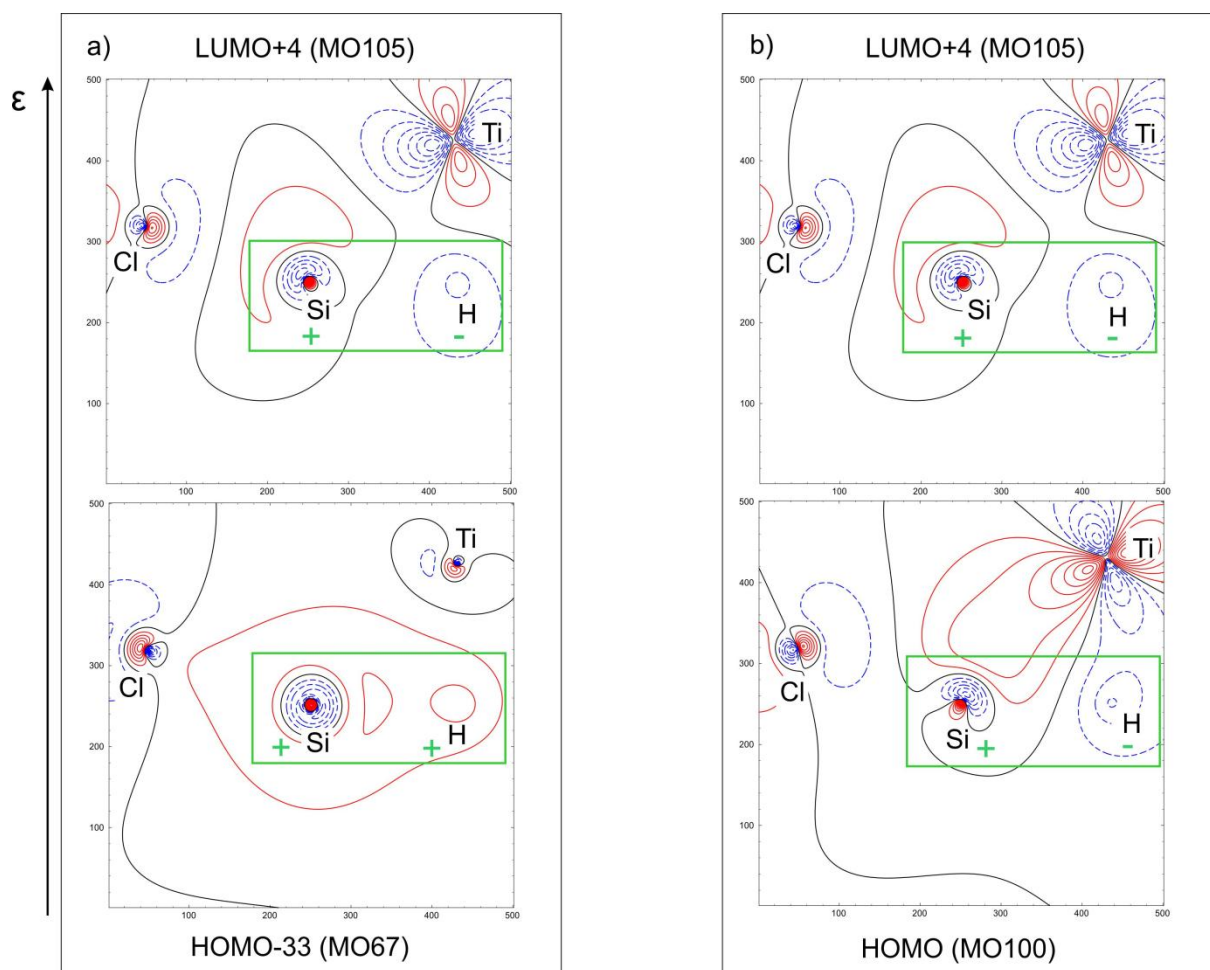


**Abbildung 35.** „Schematische Aufspaltung der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** in die individuellen  $J_{\sigma}(\text{Si-H})$ - und  $J_{\pi}(\text{Si-M-H})$ -Kopplungsbeiträge von wechselwirkenden Paaren besetzter und virtueller Molekülorbitale. Nur die bedeutendsten Wechselwirkungen, die zu den Fermi-Kontakt-Termen beitragen, wurden berücksichtigt“<sup>[30]</sup>.



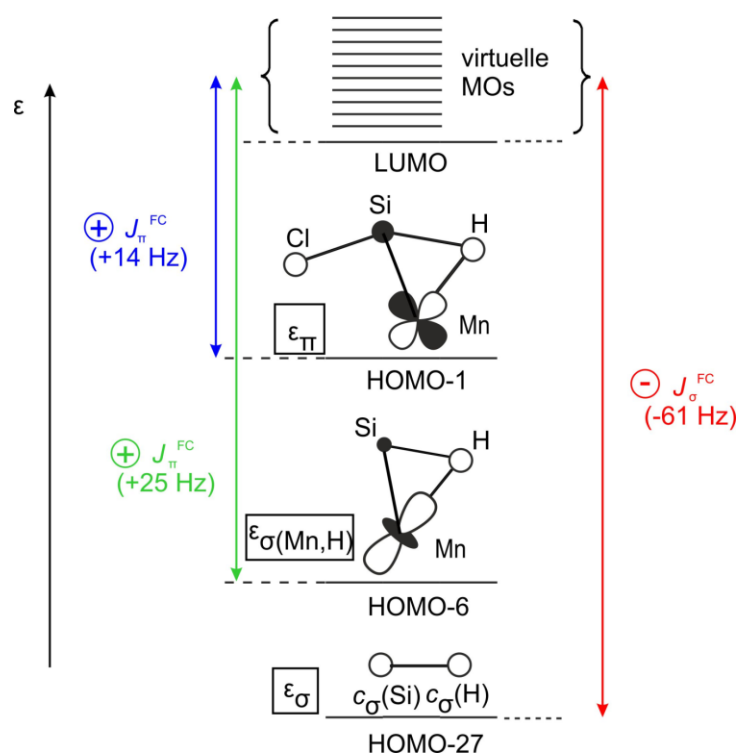
**Abbildung 36.** Detaillierte schematische Darstellung der relevanten Wechselwirkung besetzter und unbesetzter Molekülorbitale, die das Vorzeichen der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante in  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** kontrollieren. Nur die s-Atomorbitalbeiträge und das jeweilige Vorzeichen der entsprechenden s-Atomorbitalkoeffizienten an den jeweiligen Kernen werden berücksichtigt. Die Farbkodierung schwarz/weiß steht dabei für ein positives/negatives Vorzeichen der s-Atomorbitalbeiträge am Kernort. Teilabbildung a) Hier ist die Wechselwirkung zwischen HOMO-33 und LUMO+4 gezeigt. Der blaue Doppelpfeil zwischen den Koeffizienten des Siliziums steht für ein negatives Produkt der beiden Koeffizienten. Die beiden Koeffizienten des Wasserstoffs tragen positive Vorzeichen, was zu einem positiven Produkt führt. Insgesamt ergibt sich aus dem Produkt der beiden einzelnen Produkte ein negatives Vorzeichen im Zähler von Formel (1). Nach der Berücksichtigung des negativen Vorzeichens des Nenners und des negativen gyromagnetischen Verhältnisses von Silizium ergibt sich gemäß Formel (1) ein negatives Vorzeichen für die  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante. Teilabbildung b) Es ist die Wechselwirkung zwischen HOMO und LUMO+4 gezeigt. Sowohl für das Silizium- als auch für das Wasserstoffatom besitzen beide Koeffizienten das gleiche Vorzeichen. Somit sind beide einzelnen Produkte positiv (roter Doppelpfeil) und damit auch das Produkt der beiden Produkte. Da auch in diesem Fall der Nenner in Formel (1) und das gyromagnetische Verhältnis von Silizium negativ sind, ergibt sich hier ein positives Vorzeichen für diesen Beitrag zu der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante.

Während Abbildung 35 und Abbildung 36 lediglich schematische Darstellungen der relevanten Molekülorbitale zeigen, sind diese nun in Abbildung 37 in der Ti-Si-H-Cl-Ebene direkt aus den Rechnungen dargestellt. Dabei sind die beiden zur Si-H-Kopplungskonstante beitragenden Komponenten für  $J_{\sigma}(\text{Si-H})$  (HOMO-33 wechselwirkt mit LUMO+4) beziehungsweise  $J_{\pi}(\text{Si-M-H})$  (HOMO wechselwirkt mit LUMO+4) nebeneinander dargestellt.



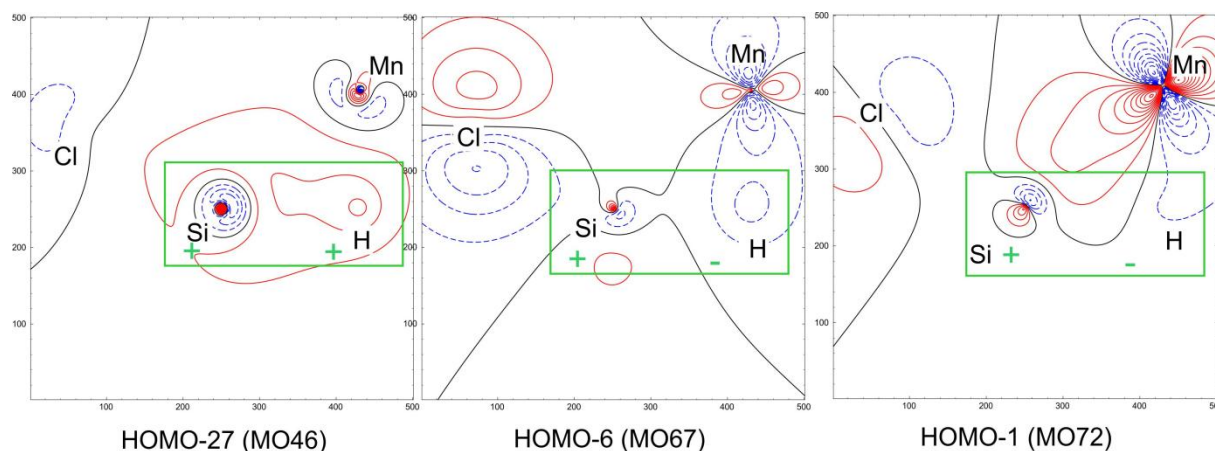
**Abbildung 37.** Molekülorbitale (Nummern sind in Klammern angegeben) der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  5 in der Ebene Ti-Si-H-Cl. Teilabbildung a) zeigt die beiden an der  $J_\sigma(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten beteiligten MOs und Teilabbildung b) die beiden Molekülorbitale der  $J_\pi(\text{Si-M-H})$ -Kopplungskonstanten. Die Vorzeichen + und - beziehen sich wiederum auf das Vorzeichen der s-Atomorbitalbeiträge der Wellenfunktion an den jeweiligen Kernpositionen der koppelnden Silizium- und Wasserstoffatome.

Vergleichbare Überlegungen können auch für die Manganverbindungen der Reihe  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) (26, 27, 28, 29) angestellt werden. Abbildung 38 zeigt hierbei schematisch die beteiligten Molekülorbitale im Falle der Verbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_2\text{Cl})$  27. Anders als bei den Titanverbindungen gibt es hier nun drei Beiträge, die sich zur Kopplungskonstante addieren. Das bindende Si-H-Orbital (HOMO-27), welches energetisch sehr tief liegt, wechselwirkt mit einem der virtuellen MOs in der Art und Weise, dass eine negative Komponente der Kopplungskonstante daraus resultiert. Die beiden energetisch etwas höher liegenden Molekülorbitale HOMO-6 sowie HOMO-1 liefern bei der Interaktion mit den virtuellen MOs positive Beiträge zur Kopplungskonstante. Insgesamt addieren sich diese drei FC-Beiträge zu -22 Hz. Bei Berücksichtigung aller Komponenten konnte eine  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante von -36 Hz berechnet werden.



**Abbildung 38.** Schematische Darstellung der an der Silizium-Wasserstoff-Kopplungskonstanten beteiligten Molekülorbitale am Beispiel der Verbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_2\text{Cl})$  **27**, sowie der resultierenden Anteile der Kopplungskonstante.

Bei der Manganverbindung  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_2\text{Cl})$  **27** ergibt sich im Vergleich mit der untersuchten Titanverbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** eine Komplikation, da die drei HOMO-x Molekülorbitale mit unterschiedlichen virtuellen MOs wechselwirken. Daher werden in Abbildung 39 nur die drei HOMO-x Molekülorbitale ohne explizite Nennung der individuellen virtuellen Molekülorbitale gezeigt.



**Abbildung 39.** Darstellung der drei Molekülorbitale in der Mn-Si-H-Cl-Ebene, welche als Hauptkomponenten zur Si-H-Kopplungskonstanten beitragen.

Für die beiden betrachteten Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** und  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_2\text{Cl})$  **27** lässt sich daher ableiten, dass die gezeigten Molekülorbitale entscheidend für das resultierende Vorzeichen der Kopplungskonstante sind. Experimentell sind diese Größen jedoch nicht zugänglich, sondern müssen aus theoretischen Rechnungen gewonnen werden. Nur durch die Betrachtung dieser Molekülorbitale lassen sich die unterschiedlichen Verläufe der Si-H-Kopplungskonstanten in den beiden Serien  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **10-12** und **5** und  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **26-29** erklären. Während bei den Titanverbindungen die  $J_\pi(\text{Si-M-H})$ -Kopplung den betragsmäßig größten Anteil beisteuert und so für die gesamt positiven Kopplungskonstante sorgt, ist bei den Manganverbindungen die  $J_\sigma(\text{Si-H})$ -Kopplung der dominierende Part und dies lässt sich auch an den gesamt negativen Kopplungskonstanten erkennen. Durch die Untersuchung dieser Molekülorbitale lässt sich somit auch die Anzahl der beteiligten Chloratome als dominierender Parameter für das Vorzeichen der Kopplungskonstante und dadurch für einen möglichen IHI-Effekt ausschließen. Ein kleiner Einfluss auf die Kopplungskonstante durch die unterschiedlichen beteiligten Molekülorbitale durch eine Variation der Anzahl der Chloratome bleibt bestehen, jedoch hat dieser kleine Beitrag keinen relevanten Einfluss auf das Vorzeichen der resultierenden Kopplungskonstante.

**Tabelle 9.** Beiträge zu  $J(\text{Si-H})$  durch die Wechselwirkung von besetzten und unbesetzten Orbitalen. Es wurden nur die Beiträge des Fermi-Kontakt-Mechanismus berücksichtigt. Die Werte für das gesamte  $J(\text{Si-H})$  ändern sich bei Berücksichtigung der Spin-Dipol-, paramagnetischen Orbital- und diamagnetischen Orbitalterme nur unwesentlich ( $< \pm 2$  Hz)<sup>[30][78]</sup>

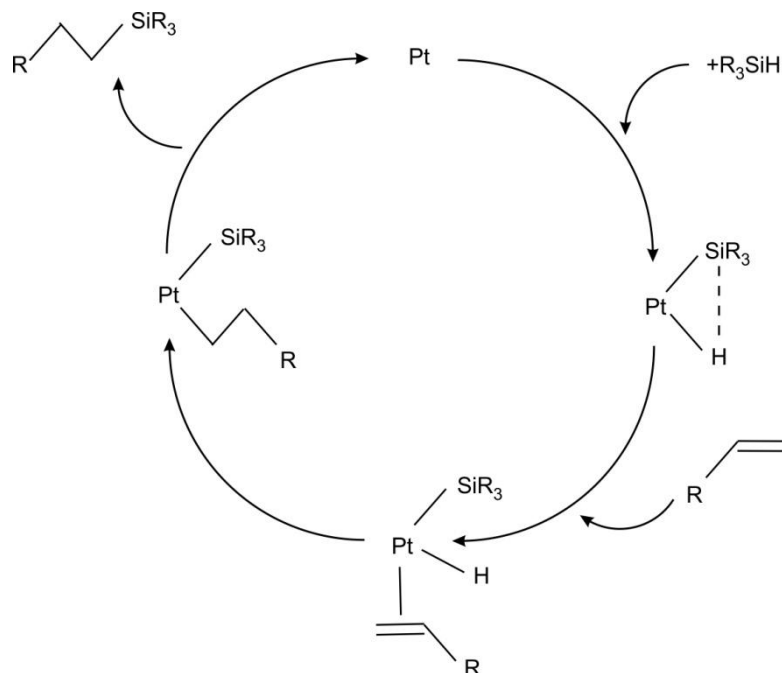
Kopplungsbeiträge [Hz]	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>5</b>	<b>26</b>	<b>27<sup>d</sup></b>	<b>28</b>	<b>29</b>
$J_{\sigma,\text{total}}(\text{Si-H})$	-67	-58	-64	-65 <sup>a</sup>	-82	-61	-72	-80
$J_{\sigma(\text{Mn,H}),\text{total}}(\text{Si-H})$	-	-	-	-	23	25	18	3
$J_{\pi,\text{total}}(\text{Si-H})$	51	71	99	144 <sup>a</sup>	6	14	20	41
andere	-8	+11	-1	-21	-13	-14	-13	-23
MO-Wechselwirkungen								
gesamt $J(\text{Si-H})$ <sup>b</sup>	-24	24	34	58	-66	-36	-47	-59

### 3.6 Konsequenzen für das Katalysatordesign

Die Aktivierung der Silizium-Wasserstoffbindung ist vor allem für den Einsatz von Katalysatoren von entscheidender Bedeutung. Durch die Aufweitung der Si-H-Bindungslänge erfolgt zugleich eine Schwächung der Bindung, was den Bindungsbruch beim Angriff durch einen Reaktanden vereinfacht und die gewünschte Reaktion ermöglicht. In Abbildung 40 ist beispielhaft der Mechanismus der Platin-katalysierten Hydrosilylierung nach Chalk und Harrod<sup>[79]</sup> gezeigt. Die katalytisch aktive Spezies ist hier ein Platinatom. Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen stellen in diesem Zusammenhang Metallsysteme dar, mit denen sich die



Kontrollparameter des ersten Schritts gezielt untersuchen lassen. Die untersuchten Hydrosilankomplexe konnten als intermediäre Verbindungen isoliert und strukturell beziehungsweise spektroskopisch im Detail untersucht werden.



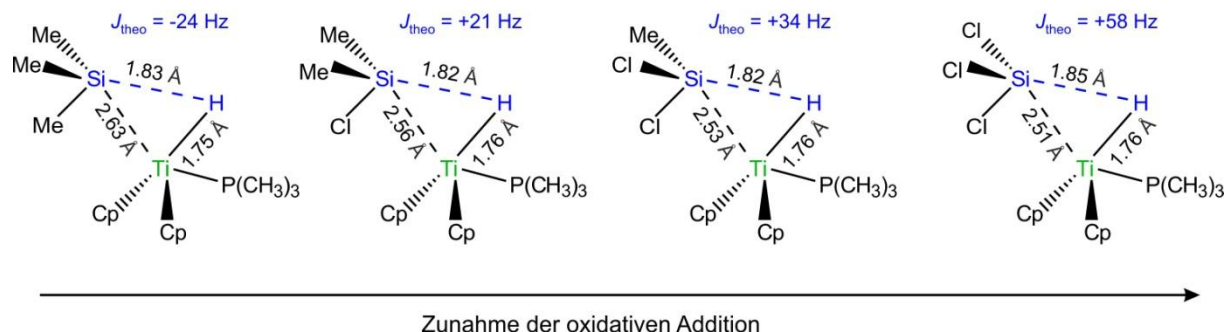
**Abbildung 40.** Mechanismus der Platin-katalysierten Hydrosilylierung nach Chalk und Harrod<sup>[79]</sup>. Abbildung nach <sup>[80]</sup> und <sup>[81]</sup>.

In einem ersten Schritt wird das freie Hydrosilan durch oxidative Addition an das Platinatom gebunden. Im zweiten Schritt koordiniert ein Alken an den Platin-Silankomplex und wird dabei in die Platin-Wasserstoffbindung eingeschoben. Danach bildet sich in Umkehrung der  $\beta$ -H-Eliminierung eine Platin-Alkylspezies auf welche in Folge einer reduktiven Eliminierung die Silylgruppe übertragen wird. Dabei wird der Platinkatalysator zurückgewonnen. Eine häufige Nebenreaktion ist bei diesem Katalysezyklus die Bildung kolloidaler  $Pt^0$ -Partikel<sup>[82][83]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass verschiedene Kontrollparameter den ersten Schritt in diesem Katalysezyklus (oxidative Addition des Hydrosilans) begünstigen. Dabei zeigte sich, dass sich mittels NMR-Spektroskopie die Reaktionskoordinate der oxidativen Addition in allen untersuchten Komplexen über die  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante verfolgen ließ. Diese ist direkt mit dem  $J^\pi$ -Kopplungsbeitrag verknüpft und stellt ein Maß für das Fortschreiten der oxidativen Addition und damit über die erfolgte  $M \leftarrow (\text{Si-H}) \pi$ -Rückbindung dar.

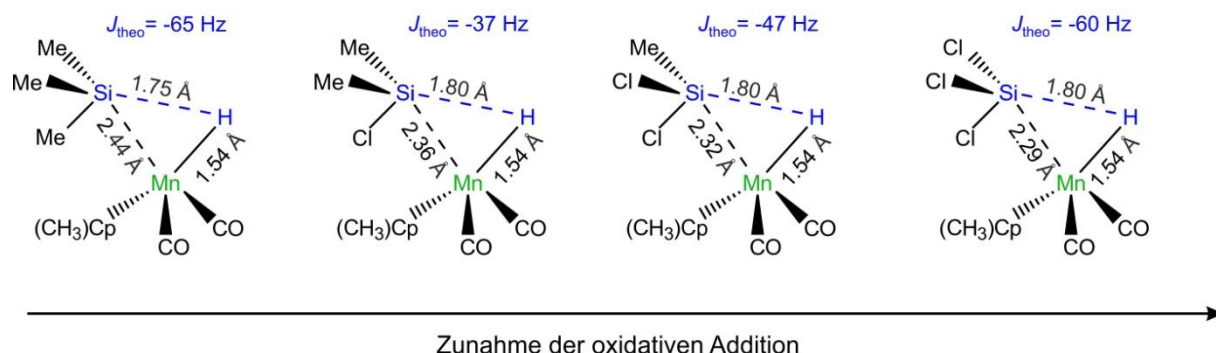
In der folgenden Abbildung 41 sind die theoretisch berechneten Bindungslängen und die Si-H-Kopplungskonstanten für die Serie der Titanverbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **10-12** und **5** gezeigt. Dagegen ist die Si-H-Bindungslänge als Maß für die oxidative Addition eher ungeeignet. Klare Trends lassen sich beim Einfügen der elektronegativen Substituenten nicht erkennen. Allerdings ist deutlich erkennbar, dass die  $M$ -Si-Bindungslänge mit steigendem  $J^\pi$ -Kopplungsbeitrag abnimmt. Somit ist deutlich die Zunahme der

$\pi$ -Rückbindung mit steigender Anzahl elektronegativer Substituenten am Siliziumatom anhand dieses geometrischen Kriteriums erkennbar. Somit stellt die Anzahl dieser Substituenten am Siliziumatom einen wichtigen Kontrollparameter bei Hydrosilylierungsreaktionen dar.



**Abbildung 41.** Gegenüberstellung der Bindungslängen sowie Kopplungskonstanten in den Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **10-12** und **5**.

Eine vergleichbare Darstellung (siehe Abbildung 42) kann auch für die Mangankomplexe  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **26-29** verwendet werden. Auch hier haben die Chlorsubstituenten nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Si-H-Bindungslänge, jedoch einen großen Effekt bei der dazugehörigen Kopplungskonstante, den M-Si-Bindungsabstand und damit auf den Grad der oxidativen Addition.



**Abbildung 42.** Darstellung der Bindungslängen sowie der dazugehörigen Kopplungskonstanten in den Manganverbindungen  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) **26-29**.

### 3.7 Unterscheidung von klassischen und nicht-klassischen Silankomplexen mittels Si-H-Kopplungskonstante

Da sich die verschiedenen Bindungsszenarien in der Stärke und Art der Silizium-Wasserstoff-Bindungen unterscheiden, stellte sich die Frage, ob sich die Si-H-Kopplungskonstante als Indikator für die Einteilung in klassische und nicht-klassische Übergangsmetall-Hydrosilankomplexe eignet. Für die Unterscheidung zwischen dem klassischen Silyl-Hydrid-Komplex und den nicht-klassischen Silankomplexen wie zum Beispiel  $\sigma$ -Komplexe,

Komplexen mit IHI- beziehungsweise SISHA-Wechselwirkung, agostischen Systemen, ASOAP,... wird die Kopplungskonstante häufig als Unterscheidungskriterium herangezogen. In vielen Veröffentlichungen wird ein Wert von  $|20|$  Hz als Grenze zwischen dem klassischen Silyl-Hydrid und den verschiedenen nicht-klassischen Verbindungen genannt<sup>[28][84][85]</sup>. In einigen neueren Literaturstellen wird jedoch ein Wert von 65 Hz für das sichere Vorhandensein einer kovalenten Si-H- $\sigma$ -Bindung genannt<sup>[1][9]</sup>. Betrachtet man die klassischen Silyl-Hydride, sollte sich theoretisch keine Wechselwirkung zwischen Silizium und Wasserstoff finden lassen. Ein kleiner Beitrag wird jedoch immer (zumindest bei theoretischen Rechnungen aufgrund der  $J_{\pi}$ -Kopplung zwischen Silizium, Metallzentrum und Wasserstoff) erkennbar sein. Der Idealfall für die Kopplungskonstante bei klassischen Silyl-Hydrid-Komplexen liegt wegen der nicht mehr vorhandenen Silizium-Wasserstoff-Bindung bei 0 Hz. Horbatenko und Vyboishchikov geben für einige Iridium-bis(hydrido)-bis(silyl)-Komplexe, die als klassische Silyl-Hydrido-Komplexe eingestuft werden, Si-H-Kopplungskonstanten  $<|5.2|$  Hz an<sup>[10]</sup>. Diese sehr kleinen Werte deuten auf sehr schwache, aber doch noch vorhandene Wechselwirkungen zwischen dem Silizium- und dem Wasserstoffatom hin. Die Grenze von 20 Hz ist jedoch keine Größe, die sich stets als absolut gültig herausstellt. So wurde beispielsweise die Verbindung  $\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})$  ( $i\text{Pr}_2\text{Im} = 1,3\text{-diisopropylimidazolin-2-ylidene}$ ) **4** von Zell *et al.* synthetisiert und unter anderem mittels NMR charakterisiert. Dabei konnte eine Kopplungskonstante von 11 Hz <sup>[7]</sup> ermittelt werden, die nach der eigentlichen Einteilung zu einem klassischen Silyl-Hydrid-Komplex gehört. Allerdings wurden in einem Si-H-HMQC (Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation) 2D-NMR Experiment Silizium-Wasserstoff-Kreuzpeaks gefunden, die auf eine deutliche Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen hindeuten. Aufgrund dieser erkennbaren Wechselwirkung wurde der Komplex bei Hauf *et al.* als nicht-klassisches symmetrisches oxidatives Additionsprodukt (SOAP) eingeordnet<sup>[6]</sup>, bei dem sowohl die Metall-Wasserstoff- als auch die Metall-Siliziumbindung in gleichem Maße ausgebildet sind. Die Silizium-Wasserstoffbindung ist bereits gebrochen, jedoch sind noch recht schwache remanente Wechselwirkungen erkennbar. Bei Hauf *et al.* werden Elektronendichten am bindungskritischen Punkt für die Verbindung  $\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})$  **4** angegeben. Während für die Silizium-Nickel- sowie für die Nickel-Wasserstoff (verbrückend)- Bindungen Elektronendichten  $\rho(\mathbf{r}) = 0.613 \text{ e}/\text{\AA}^3$  sowie  $0.904 \text{ e}/\text{\AA}^3$  berechnet wurden, konnte für die mit  $2.090 \text{ \AA}$  deutlich verlängerte Silizium-Wasserstoff (verbrückend)-Bindung sowohl im Experiment als auch in den theoretischen Rechnungen kein bindungskritischer Punkt gefunden werden<sup>[6]</sup>. Dies zeigt deutlich, dass die Bindung schon gebrochen ist und nur noch eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen dem Siliziumatom und dem verbrückenden Wasserstoffatom aufweist.

Da sich die Beiträge von  $J^\sigma$  und  $J^\pi$  aufheben können, ist besonders bei sehr kleinen  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten deren Interpretation nicht immer eindeutig. Jedoch geben die Shifts in den  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten im Vergleich elektronisch verwandter Systeme Auskunft darüber, in welchem System die oxidative Addition zunimmt. Ob diese Shifts zu kleineren oder größeren Werten erfolgen, hängt von der elektronischen Struktur der jeweiligen Systeme ab.

Da mehr d-Elektronen auch mehr Beiträge zur  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante liefern, können so die  $d^2$ -konfigurierten Titankomplexe von den  $d^6$ -konfigurierten Mangankomplexen unterschieden werden. Während bei den Titankomplexen nur ein  $J^\pi$ -Kopplung eine Rolle spielt, tritt bei den Mangankomplexen eine zweite  $J^\pi$ -Kopplung auf.

## 4 Experimenteller Teil

Alle Arbeiten und Versuche wurden unter Argon als Schutzgasatmosphäre in einer Handschuhbox oder unter Standard-Schlenk-Technik mit Argon als Schutzgas durchgeführt.

Die NMR-Experimente wurden am Gerät MERCURYplus 400 High Resolution System der Firma VARIAN Deutschland GmbH am Lehrstuhl CPM durchgeführt. Zur Bestimmung der relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurde das Gerät Bruker Avance II+ 500 an der Universität Tübingen verwendet. Die chemischen Verschiebungen werden relativ zu dem Lösungsmittelsignal angegeben:  $^1\text{H}$  (400 MHz):  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ : 2.03 ppm,  $\text{CDCl}_3$ : 7.26 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 7.15 ppm. Bei den  $^{31}\text{P}$ -NMR Messungen (161 MHz) wurde eine 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Lösung als externer Standard verwendet, während bei den  $^{13}\text{C}$ -Messungen ähnlich zu den  $^1\text{H}$ -Messungen das Signal der verwendeten Lösungsmittel als Referenz herangezogen wurde. Die NMR Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br = breites Signal, dd = Dublett von Dubletts. Die hierfür verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden bei der Firma Deutero gekauft, über einem Molsieb (4 Å) getrocknet und bis zur Verwendung in der Argonbox gelagert. Alle chemischen Verschiebungen der gemessenen Verbindungen werden in ppm angegeben.

Zur Analyse der hergestellten Verbindungen wurden im Analytiklabor des Lehrstuhls CPM Elementaranalysen am Gerät vario EL III mit Säulen für C, H, N und S der Firma Elementar-Analysensysteme sowie ICP-OES-Messungen am Gerät VISTA MPX-Simultaneous Spektrometer mit CCD-Detektor der Firma VARIAN Deutschland GmbH durchgeführt. Zum Aufschluss der Proben zur ICP-OES-Messung kam eine Mikrowelle MLS-ETHOS plus der Firma MLS GmbH zum Einsatz.

Eine Auflistung der Bezugsquellen der verwendeten Chemikalien befindet sich im Anhang in Kapitel 11.3.

Die Lösungsmittel Diethylether, Toluol, Hexan und THF wurden in einem Trocknungssystem der Firma MBraun katalytisch getrocknet, entgast und bis zur Verwendung unter Schutzgas gelagert.

### 4.1 ICP-OES-Messungen

Für die ICP-OES-Messung OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) wurden die Proben mittels Mikrowellenaufschluss vorbehandelt. Hierzu wurden etwa 4 mg der Probe in 4 ml Königswasser erhitzt. Das verwendete Temperaturprogramm ist in Tabelle 10 aufgeführt.

**Tabelle 10.** Mikrowellenprogramm zum Probenaufschluss für ICP-OES-Messungen

Dauer [Minuten]	Aktion	Heizrate [K/min]
7	Aufheizen auf 140°C	17
7	Aufheizen auf 200°C	9
6	Aufheizen auf 230°C	5
30	Halten bei 230°C	-
30	Abkühlen unter Rotation	-

Der Vorteil des Aufschlusses mit Hilfe einer Mikrowelle, im Gegensatz zum Erhitzen auf einer Heizplatte, ist der deutlich bessere Wärmeübertrag auf die Probe. Die Mikrowellenbehälter aus Teflon erhitzen sich kaum, so dass nahezu die komplette Leistung zum Erwärmen und somit zur Zersetzung der Probe in die Elemente genutzt wird.

Zur Bestimmung des Siliziumgehaltes in den Proben war es notwendig, zusätzlich zu Königswasser noch wenige Tropfen Flusssäure zuzugeben, um die Bildung von unlöslichem  $\text{SiO}_2$  unter Säurekatalyse zu verhindern. Enthält eine Lösung aus  $\text{HNO}_3$  zusätzlich geringe HF-Anteile, bildet sich ein  $\text{SiF}_6^{2-}$ -Komplex, der für die Si-Bestimmung via ICP geeignet ist<sup>[63]</sup>. Jedoch ist bei der Verwendung der Flusssäure zu beachten, dass diese selbst Spuren von Silizium enthalten kann. Die analysereine Flusssäure (Reinheit 40%) der Firma Merck enthielt dabei laut der in Augsburg durchgeführten ICP-OES-Messung bereits 3.705 mg/L Silizium als Verunreinigung, was zu deutlich erhöhten Messwerten bei der Si-Analytik führte. Doch selbst durch den Einsatz einer Flusssäure der Firma Promochem (Reinheit laut Hersteller >48%), die laut ICP-OES Analyse in Augsburg nur 0.21 mg/L Silizium enthält, konnten nur bedingt brauchbare Ergebnisse erreicht werden. Bei den Messungen mit Flusssäure wurden Siliziumgehalte bestimmt, die bis zur 1.5 fachen Siliziummenge als die theoretisch zu erwartende lieferten. Auch ein Abziehen der Siliziummenge, welche durch die verwendete Flusssäure in die Probenlösung eingebracht wurde, führte nicht zu wesentlich besseren Ergebnissen. Die starken Schwankungen können hierbei auch auf die nur sehr schwachen Emissionslinien der für Silizium charakteristischen Wellenlängen und der damit verbundenen erschwerten Auswertung zurückgeführt werden.

Die Bestimmung von Phosphor, Titan und Mangan lieferte im Gegensatz zu den Silizium-Messungen verlässliche Ergebnisse.

## 4.2 CHNS-Elementanalyse (Elementaranalyse)

Eine besondere Probenpräparation war für die CHNS-Elementanalyse nicht erforderlich. Etwa 3-5 mg der jeweiligen Hydrosilankomplexe wurden unter Schutzgas in einer Handschuhbox auf 0.1 mg genau eingewogen und in Zinkschiffchen verpackt. Der Transport der Proben aus dieser Handschuhbox zum Messplatz erfolgte in verschlossenen, mit Argon gefüllten, Probegläschen, die erst kurz vor dem Messbeginn geöffnet wurden, um die Probe mit dem automatischen Probenzuführungssystem des Gerätes aufzunehmen. So konnte eine Kontamination mit Luftfeuchtigkeit und -sauerstoff minimiert werden. Nach dem Verbrennen der Probe, wurden die Verbrennungsprodukte  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{SO}_2$  nacheinander analysiert und die Ergebnisse als Prozent der eingesetzten Masse ausgegeben.

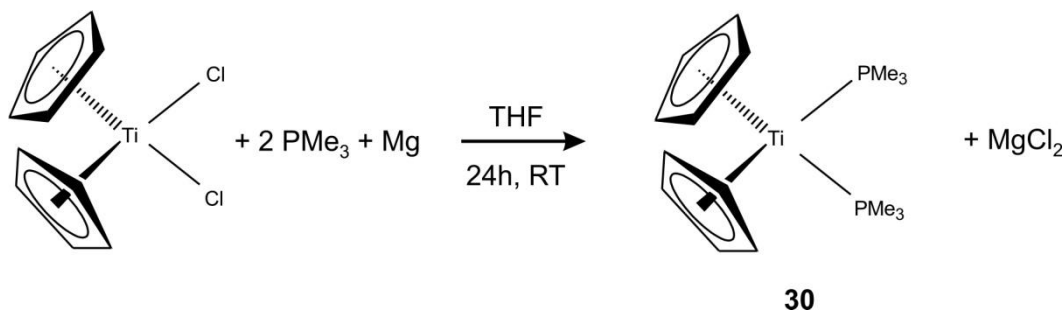
Die ICP-OES- sowie die Elementaranalysemessungen wurden größtenteils von Frau Martina Falb und Frau Andrea Mohs durchgeführt.

## 5 Titan-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$

### 5.1 Synthese und Charakterisierung der hergestellten Titanverbindungen

Die Umsetzung von Biscyclopentadienyltitandichlorid  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit  $\text{PMe}_3$  (Trimethylphosphin) zur Zwischenstufe  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  (**30**) wurde zunächst nach modifizierter Literaturvorschrift<sup>[86]</sup> durchgeführt. Hierfür wurde  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  in THF gelöst und zusammen mit 4 Äquivalenten Trimethylphosphin zu Magnesiumspänen, welche mit 1,2-Dibromethan (0.1 ml pro 100 mg Magnesiumspäne) voraktiviert wurden, gegeben. Dabei war folgende Farbänderung der ursprünglich hellroten Lösung zu erkennen: hellrot – dunkelbraun – gelb – grün – türkis – dunkelbraun. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wurde die dunkelbraune Lösung von den verbleibenden Magnesiumspänen abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der Extraktion mit Hexan konnte  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  **30** als reines Produkt isoliert werden. Die Ausbeute betrug etwa 86%.

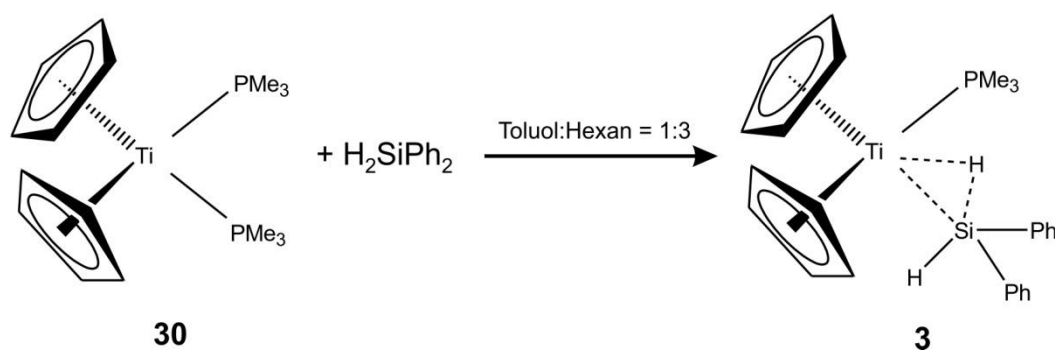
Bei der Synthese von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  **30** kam auch eine alternative Syntheseroute zum Einsatz, die wesentlich schneller durchzuführen ist<sup>[87]</sup>. Hierfür wurde zunächst  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  in THF gelöst und dann bei etwa  $-78^\circ\text{C}$  (Kältemischung aus Isopropanol mit flüssigem Stickstoff) mit 2.1 Äquivalenten n-Butyllithium versetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 4 Äquivalente Trimethylphosphin ( $\text{PMe}_3$ ) zugegeben und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer weiteren Stunde rühren bei Raumtemperatur, wurde das THF abgezogen und das Produkt durch Extraktion mit Hexan gewonnen. Auch bei diesem Syntheseweg betrug die Ausbeute etwa 85%.



**Abbildung 43.** Reaktionsgleichung der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  zu  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  **30** über die Magnesium-Syntheseroute

Bei der weiteren Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  **30** mit 4 Äquivalenten Diphenylhydrosilan  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  in einem Gemisch von Toluol : Hexan = 1 : 3 entstanden innerhalb weniger Minuten plättchenförmige, gelb-orange Kristalle von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3**<sup>[13]</sup>, die für hochauflösende Einkristallröntgendiffraktionsexperimente geeignet waren.





**Abbildung 44.** Reaktionsgleichung der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  **30** zu  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3**

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  **30**:

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{Ti}_1$ ,  $M = 330.212 \text{ g/mol}$

**Elementaranalyse** (Sollwerte in Klammern): C: 54.7% (58.2%), H: 7.4% (8.5%)

**ICP-OES** (Sollwerte in Klammern): Ti: 13.3% (14.5%), P: 10.7% (18.8%)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Benzol- $\text{d}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  4.57 (s, 10H, Cp), 0.84 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161 MHz, Benzol- $\text{d}_8$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  40.01

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3**:

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{P}_1\text{Si}_1\text{Ti}_1$ ,  $M = 438.457 \text{ g/mol}$

**Elementaranalyse** (Sollwerte in Klammern): C: 66.5% (68.5%), H: 6.4% (7.1%)

**ICP-OES** (Sollwerte in Klammern): Ti: 10.1% (10.9%), P: 6.2% (7.1%)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Toluol- $\text{d}_8$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  7.89 (d, 4H,  $J(\text{H-H}) = 6.56 \text{ Hz}$ ), 7.22 (t, 4H,  $J(\text{H-H}) = 7.14 \text{ Hz}$ ), 7.13 (Überlappung mit den Restprotonensignalen des Lösungsmittels, 2H), 6.21 (br, s, 1H,  $\text{SiH}$ ), 4.55 (s, 10H), 0.85 (d, 9H,  $J(\text{H-P}) = 4.6 \text{ Hz}$ ), -3.89 (d, 1H,  $J(\text{H-P}) = 73 \text{ Hz}$ ,  $\text{TiHSi}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161 MHz, Toluol- $\text{d}_8$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  25.14

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR (79 MHz, THF- $\text{d}_8$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  48.7

Neben der NMR-Messung bei Raumtemperatur wurde für Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** zusätzlich eine Messung bei  $-60^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Verringerung der Temperatur kann dynamische Prozesse wie Rotationen um Einfachbindungen sowie Umlagerungen innerhalb des Moleküls unterbinden beziehungsweise verlangsamen. Dadurch können eventuell vorhandene überlagerte breite Peaks in einzelne schmale Peaks aufgespalten werden, was die Bestimmung von Kopplungskonstanten ermöglicht.

Bei Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** konnte so die  $J(\text{H}_{\text{br}}-\text{H}_{\text{t}})$  Kopplungskonstante mit 11 Hz bestimmt werden.

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  8.10 (s, 4H), 7.43 (d, 2H,  $J(\text{H-H})=7.17$  Hz), 7.31 (s, 4H), 6.65 (s, 1H, SiH), 4.49 (s, 10H), 0.69 (s, 9H), -4.09 (dd, 1H,  $J(\text{H-H})=11$  Hz,  $J(\text{H-P})=68$  Hz, TiHSi).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** (161 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  24.51

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9**:

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Ti}_1\text{P}_1\text{Si}_1$ ,  $M = 437.44$  g/mol

**Elementaranalyse** (Sollwerte in Klammern): C: 60.9% (68.6%), H: 6.1% (6.9%)

**ICP-OES** (Sollwerte in Klammern): Ti: 9.2% (10.9%), P: 5.3% (7.1%)

NMR-Messungen waren nicht möglich, da die Verbindung paramagnetisch ist.

Die Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** wurde nach einer leicht modifizierten Literaturvorschrift<sup>[88]</sup> synthetisiert. Dazu wurde zunächst der benötigte Biscyclopentadienyl-dimethyltitan-Komplex  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  (**31**) nach leicht veränderter Literaturvorschrift von Clauss und Bestian<sup>[89]</sup> hergestellt. Dazu wurde  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in einem mit Aluminiumfolie abgedunkeltem Kolben mit MeMgI versetzt und nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur 1.5 Stunden gerührt. Bei den ersten Versuchen wurde nun Wasser zum Abreagieren des überschüssigen MeMgI und Ausfällen des entstandenen  $\text{MgCl}_2$  verwendet. Da jedoch bei der Weiterreaktion Probleme auftraten, die auf eventuell verbliebene Wasserspuren zurückzuführen sind, wird 1,4-Dioxan anstelle des Wassers eingesetzt. Jedoch war das erhaltene Produkt sehr temperaturempfindlich, so dass ein Aufwärmen und Einschleusen in eine Handschuhbox nicht möglich war. So wurde die Weiterreaktion mit Trimethylphosphin  $\text{PMe}_3$  und Diphenylhydrosilan  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  direkt im Anschluss an das Trockenziehen des  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  **31** durchgeführt.

Die eigentliche Synthese von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** erfolgte durch eine Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  **31** mit Trimethylphosphin  $\text{PMe}_3$  und Diphenylhydrosilan  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  in einem Gemisch von Toluol und Hexan (1:4) an Licht und durch Rühren über Nacht. Das entstandene violette Pulver wurde mit Hexan gewaschen und unter Argonatmosphäre gelagert.

Die Kristallisation erfolgte aus Toluol bei  $-32^\circ\text{C}$ .

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HDSiPh}_2)$  **16**:

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Ti}_1\text{P}_1\text{Si}_1\text{D}_1$ ,  $M = 439.45$  g/mol

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  7.8 – 6.9 (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Überlappung mit den Restprotonensignalen des Lösungsmittels), 6.21 (br, s, 1H, SiH), 4.50 (s, 10H), 0.78 (s, 9H), -4.06 (d, 1H,  $J(\text{H-P}) = 68$  Hz, TiHSi).

Das benötigte deuterierte Silan  $\text{HDSiPh}_2$  wurde von mir selbst synthetisiert. Dazu wurde die Synthese in Anlehnung an die Vorschrift von West<sup>[90]</sup> durchgeführt. Das Chlorosilan  $\text{HSiPh}_2\text{Cl}$

wurde in Diethylether gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Lithiumaluminiumdeuterid  $\text{LiAlD}_4$  in Diethylether versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde die Lösung auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt und das überschüssige  $\text{LiAlD}_4$  mit Methanol vorsichtig abreagiert. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur und 2-stündigem Rühren wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel Diethylether abdestilliert. Der Rückstand war reines  $\text{HDSiPh}_2$ , was durch NMR-Messungen bestätigt wurde.

Die weitere Umsetzung des  $\text{HDSiPh}_2$  mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  **30** erfolgte wie für den nicht-deuterierten Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** bereits beschrieben.

Leider war es nicht möglich gewesen, die Position (verbrückend beziehungsweise nicht-verbrückend) des Deuteriumatoms zu bestimmen. Im NMR waren beide Positionen im Rahmen der Messgenauigkeit gleich häufig besetzt und auch laut IR befindet sich das Deuteriumatom in beiden Positionen. Dadurch war es nicht möglich, durch den Abbauprozess dieser Verbindung herauszufinden, ob der verbrückende oder der nicht-verbrückende Wasserstoff bei der Bildung der Silylspezies abgespalten wird.

#### $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$ **17**:

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Ti}_1\text{P}_1\text{Si}_1$ ,  $M = 361.34 \text{ g/mol}$

**Elementaranalyse** (Sollwerte in Klammern): C: 55.8% (57.5%), H: 6.4% (6.6%)

**ICP-OES** (Sollwerte in Klammern): Ti: 11.6% (12.1%), P: 7.3% (7.8%), Si: 8.6% (7.1%)

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $-35^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  8.1 – 6.9 (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Überlappung mit den Restprotonensignalen des Lösungsmittels), 6.42 (d, 1H,  $J(\text{H-H}) = 6.5 \text{ Hz}$ ), 4.83 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.57 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.43 (d,  $^2J(\text{P-H}) = 6.3 \text{ Hz}$ , 9H,  $\text{PMe}_3$ ), -5.00 (dd, 1H,  $J(\text{P-H}) = 73 \text{ Hz}$ ,  $J(\text{H-H}) = 6.5 \text{ Hz}$ )

**$^{29}\text{Si}$  NMR** (79 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $-35^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  77 ( $^1J(\text{Si-H}) = |205| \text{ Hz}$ )

Die Synthese erfolgte wie für die Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** beschrieben, nur dass  $\text{H}_2\text{SiPhCl}$  als Hydrosilan verwendet wurde.

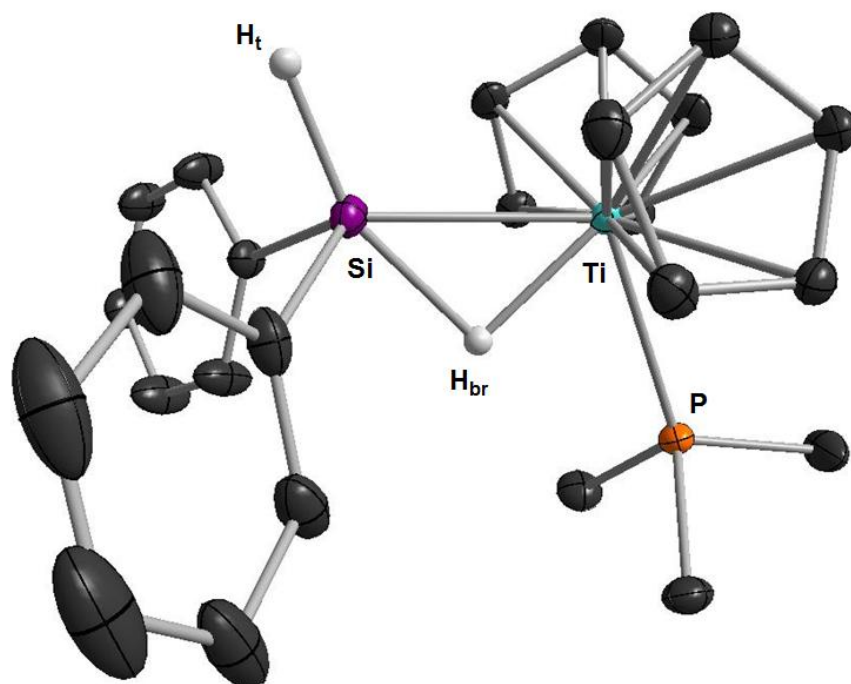
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5**: $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{TiP}_1\text{Si}_1\text{Cl}_3$ ,  $M = 389.59 \text{ g/mol}$ **Elementaranalyse** (Sollwerte in Klammern): C: 40.1% (43.5%), H: 5.6% (4.8%) $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, Benzol- $\text{d}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  4.83 (d, 10H,  $J(\text{P},\text{H}) = 2.55 \text{ Hz}$ ), 0.50 (d, 9H,  $J(\text{P},\text{H}) = 7.09 \text{ Hz}$ ), -3.67 (d, 1H,  $J(\text{P},\text{H}) = 91.27 \text{ Hz}$ , TiHSi) $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  5.22 (d, 10H,  $J(\text{P},\text{H}) = 2.64 \text{ Hz}$ ), 1.37 (d, 9H,  $J(\text{P},\text{H}) = 7.57 \text{ Hz}$ ), -3.74 (d, 1H,  $J(\text{P},\text{H}) = 90.49 \text{ Hz}$ , TiHSi) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz, Benzol- $\text{d}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  97.16 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 19.23 (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 20 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{ NMR}$  (161 MHz, benzol- $\text{d}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  18.80 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{ NMR}$  (79MHz, Toluol- $\text{d}_8$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  27.60 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{ NMR}$  (79MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  27.75

Die Synthese erfolgte durch die Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  **30** mit  $\text{HSiCl}_3$  in Toluol. Nach 1 Stunde Reaktionszeit wurde Hexan zugegeben, um die entstandene Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** auszufällen. Nach weiteren 2 Stunden wurde das Lösungsmittel abgezogen und das hellgelbe Pulver mit Hexan gewaschen.

**5.2 Ladungsdichtestudie an der Titanverbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$** 

An einem geeigneten Einkristall von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** wurde eine Röntgenladungsdichtestudie durchgeführt. Die Daten wurden bereits bei der Veröffentlichung von Scherer *et al.* [12] verwendet.

Nach erfolgter Erstellung eines Multipolmodells konnte ein Restelektronendichtepeak in der Nähe zur Silizium-Wasserstoff-Bindung gefunden werden. Dieser konnte auch durch eine Veränderung am Multipolmodell nicht reduziert werden. Da der Restelektronendichtepeak bei verschiedenen Kristallen von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** immer an derselben Stelle auftritt, konnten eine schlechte Kristallqualität und ein fehlerhaftes Multipolmodell nahezu ausgeschlossen werden. Durch eine Messung der magnetischen Suszeptibilität konnte eine paramagnetische Titan $^{3+}$ -Verunreinigung im eigentlich diamagnetischen Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** erkannt werden. Eine sorgfältige Datenbankrecherche in der The Cambridge Structural Database [91][92] lieferte den paramagnetischen Silylkomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** als möglichen Mischkristall. Bei der Superposition des Titanatoms, des Phosphoratoms und der beiden Cyclopentadienylringe befindet sich das Siliziumatom genau an der Position des Restelektronendichtepeaks.



**Abbildung 45.** Perspektivische Darstellung der Struktur des Titankomplexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** aus der Messung bei 100(2) K. Alle Wasserstoffe außer  $\text{H}_{\text{br}}$  und  $\text{H}_{\text{t}}$  wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit bei der Darstellung weggelassen. Die Schwingungsellipsoide der nicht-Wasserstoffatome sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

#### Datensammlung:

Ein oranger, plättchenförmiger Kristall von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** mit den Abmessungen  $0.09 \times 0.18 \times 0.218$  mm wurde mit Polyether unter Schutzgas bedeckt und von Dr. Dirk Leusser von der Universität Göttingen auf ein BRUKER SMART-APEX Diffraktometer mit D8 Goniometer ( $\text{Mo K}_\alpha$ -Strahlung;  $\lambda = 0.71073$  Å; Bruker TXS-Mo Drehanode mit INCOATEC Helios Spiegeloptik), das für Tieftemperaturmessungen bei 100(2) K ausgerüstet ist, montiert. Mit einem APEX II Detektor wurden die Daten aufgenommen. Bei der Messung wurden  $0.3^\circ$   $\omega$ -scans bei einem Detektor – Probenabstand von 50 mm durchgeführt. Die Scanzeit betrug dabei zwischen 5 und 120 Sekunden.

**Datenreduktion:**

Bei der Messung bei 100(2) K konnten für  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** die in Tabelle 11 aufgelisteten kristallographischen Daten ermittelt werden.

**Tabelle 11.** Kristallographische Daten und Messparameter für Messung von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3**

<b>Kristallographische Daten:</b>	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ <b>3</b>
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{TiPSi}$
Molare Masse [g/mol]:	438.457
Kristallform / -farbe:	block / gelb
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	$Pca2_1$ (Int. Tables No. 29 [93])
$a$ [Å]:	18.4962(7)
$b$ [Å]:	8.6720(3)
$c$ [Å]:	13.9781(5)
$\alpha$ [°]:	90.0
$\beta$ [°]:	90.0
$\gamma$ [°]:	90.0
$V$ [Å <sup>3</sup> ]:	2242.07(14)
$Z$ :	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]:	1.299
$F(000)$ :	928
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	0.52 (Mo $K_\alpha$ )
<b>Messparameter:</b>	
Diffraktometer:	BRUKER SMART-APEX Diffraktometer mit D8 Goniometer, Bruker TXS-Mo Drehanode mit INCOATEC Helios Spiegeloptik
$\lambda$ [Å]:	0.71073
$T$ [K]:	100(2)
Scanzeit [sec]:	5 - 120
Scanbreite / Scanmodus:	0.3° / $\omega$ - scans
gemessene Reflexe:	150294
unabhängige Reflexe:	14382

Die Verfeinerung der Zelle und die Integration der Daten wurden mit SAINT<sup>[94]</sup> durchgeführt und lieferte 150294 gemessene Reflexe. Mit SADABS<sup>[95]</sup> wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt [ $T_{\min} = 0.9047$ ,  $T_{\max} = 0.9747$ ]. Der interne Übereinstimmungsfaktor  $R_{\text{int}}(F)$  betrug 0,0202 für eine Gesamtzahl von 138645 Reflexen, von denen, nach Verwerfen der statistischen Ausreißer und systematisch verbotenen Reflexen, 26453 unabhängige Reflexe verblieben. Der komplette Datensatz wies dabei eine Vollständigkeit von 98.9% im Bereich von  $1.1^\circ < 2\theta < 106.22^\circ$  ( $\sin\theta_{\max}/\lambda = 1.125 \text{ \AA}^{-1}$ ) auf.

### IAM-Modell:

Als erster Schritt wurde die Verfeinerung nach dem Modell der unabhängigen Atome (independent atom model (IAM)) mit SHELX durchgeführt. Zur Beschreibung der thermischen Bewegung aller nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Die Verfeinerung konvergierte letztendlich bei  $R_1 = 0.0270$ ,  $wR_2 = 0.0654$  und  $Goof = 0.962$  ( $Goof$  = Goodness of Fit) für alle 26453 unabhängigen Reflexe mit  $\sin\theta/\lambda < 1.125 \text{ \AA}^{-1}$  und 264 Parametern. Der Flackparameter betrug 0.0119(69)<sup>[96]</sup>. Da im anschließenden Multipolmodell nicht die gesamte Restelektronendichte beschrieben werden konnte und dabei insbesondere ein Restelektronendichtepeak in der Nähe der Si-H<sub>br</sub>-Bindung auffiel, wurde zusätzlich zu den Atomen des Komplexes Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **3** noch das Siliziumatom der Titan(III)-Silylspezies Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)(HSiPh<sub>2</sub>) **9**, die als Verunreinigung im Kristall vorliegt, in das IAM-Modell aufgenommen. Die freie Verfeinerung der Besetzung dieses Siliziumatoms lieferte einen Anteil von 3.46% an Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)(HSiPh<sub>2</sub>) **9** in dem untersuchten Kristall von Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **3**.

### Multipolverfeinerung und Bestimmung der Deformationsdichte:

Im Anschluss an das IAM-Modell wurde ein Multipolmodell ausgearbeitet, um die aspherische Deformationsdichte von  $\rho(\mathbf{r})$  zu beschreiben.

Stewart<sup>[97]</sup> formulierte eine Methode um die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  in einem Kristall als Summe der aspherischen Pseudoatome an den Kernpositionen  $\{\mathbf{R}_j\}$  zu beschreiben.

$$\rho(r) = \sum_j \rho_j(r - \mathbf{R}_j)$$

Die Dichte der Pseudoatome  $\rho_{\text{at}}$  wird basierend auf den Hansen-Coppens Formalismus<sup>[98]</sup> mit den Multipolen beschrieben.

$$\rho_{\text{at}}(r) = P_c \rho_{\text{core}}(r) + P_v \kappa^3 \rho_{\text{valence}}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} d_{lm\pm}(\Theta, \Phi)$$

**Tabelle 12** Erklärung der in obenstehender Formel zur Beschreibung der Dichte der Pseudoatome verwendeten Abkürzungen

Bezeichnung in Formel	Bedeutung
$\rho_{at}(r)$	Elektronendichte des entsprechenden Pseudoatoms
$P_c$	Besetzungsparameter der Kerndichte
$\rho_{core}(r)$	Elektronendichte am Kern
$P_v$	Besetzungsparameter der Valenzschale
$\kappa$	radialer Ausdehnungs-Kontraktionsparameter der sphärischen Valenzdichte
$\rho_{valence}(\kappa r)$	sphärische Valenzdichte
$\kappa'$	Ausdehnungs-Kontraktionsparameter der Deformationsdichte
$R_l(\kappa' r)$	normalisierte und knotenfreie Radialdichtefunktion
$P_{lm}$	Besetzungsparameter der entsprechenden Multipole
$d_{lm}(\Theta, \Phi)$	entsprechende dichtenormalisierte reelle Kugelflächenfunktionen

In der Verfeinerung der Daten von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** wurden für die Titan-, Silizium- und Phosphoratome die Hexadecapole ( $l_{\max} = 4$ ), für die Kohlenstoffatome die Octopole ( $l_{\max} = 3$ ) und für die Wasserstoffatome die bindungsgerichteten Dipole ( $l_{\max} = 1$ ) freigegeben. Für die beiden Wasserstoffatome  $\text{H}_{\text{br}}$  und  $\text{H}_{\text{t}}$  zeigten die x-Richtung dabei zum Siliziumatom und die y-Richtung zum Titanatom. Bei allen weiteren Wasserstoffatomen wurden die bindungsgerichteten Dipole in z-Richtung gewählt. Für die Beschreibung der Kerndichte und der kugelsymmetrischen Valenzdichte wurden Wellenfunktionen konstruiert, die auf relativistischen Dirac-Fock-Lösungen basieren und um Slater-artige Basisfunktionen erweitert wurden<sup>[99]</sup>. Single- $\zeta$  Funktionen wurden vom Clementi und Raimondi übernommen<sup>[100]</sup>. Für die Durchführung der Multipolverfeinerung wurde die Volkov-Macchi-Datenbank<sup>[101]</sup> im Programm XD2006<sup>[102]</sup> verwendet. Für das zentrale Titanatom wurden zunächst zwei Modelle für verschiedene Valenzkonfigurationen aufgestellt. Diese waren  $[4s^03d^4]$  und  $[4s^23d^2]$ , wobei  $[4s^03d^4]$  wegen kleinerer  $R_1$ - und  $wR_2$ -Werte, sowie geringerer Restelektronendichte und physikalisch sinnvollerer Multipolparametern ausgewählt wurde.

Die Atompositionen, thermischen Auslenkungsparameter sowie alle Multipolparameter aller nicht-Wasserstoffatome wurden bis  $\sin\theta/\lambda < 1.11 \text{ \AA}^{-1}$  unter Verwendung aller Daten frei verfeinert. Dabei wurden die Multipolparameter festgehalten während die Positionen und thermischen Auslenkungsparameter verfeinert wurden und umgekehrt, um Korrelationen der einzelnen Parameter zu vermeiden. Die Wasserstoffpositionen wurden auf C-H-Bindungsabstände festgehalten. Für Wasserstoffatome, die an  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome gebunden sind, wurde eine C-H-Bindungslänge von  $1.10 \text{ \AA}$  verwendet und für die Bindung an  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffe  $1.08 \text{ \AA}$ . Die Temperaturfaktoren der



Wasserstoffatome wurden an die Kohlenstoffatome angelehnt, an die sie gebunden sind. Hierbei gilt  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp}2})$  beziehungsweise  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp}3})$ .

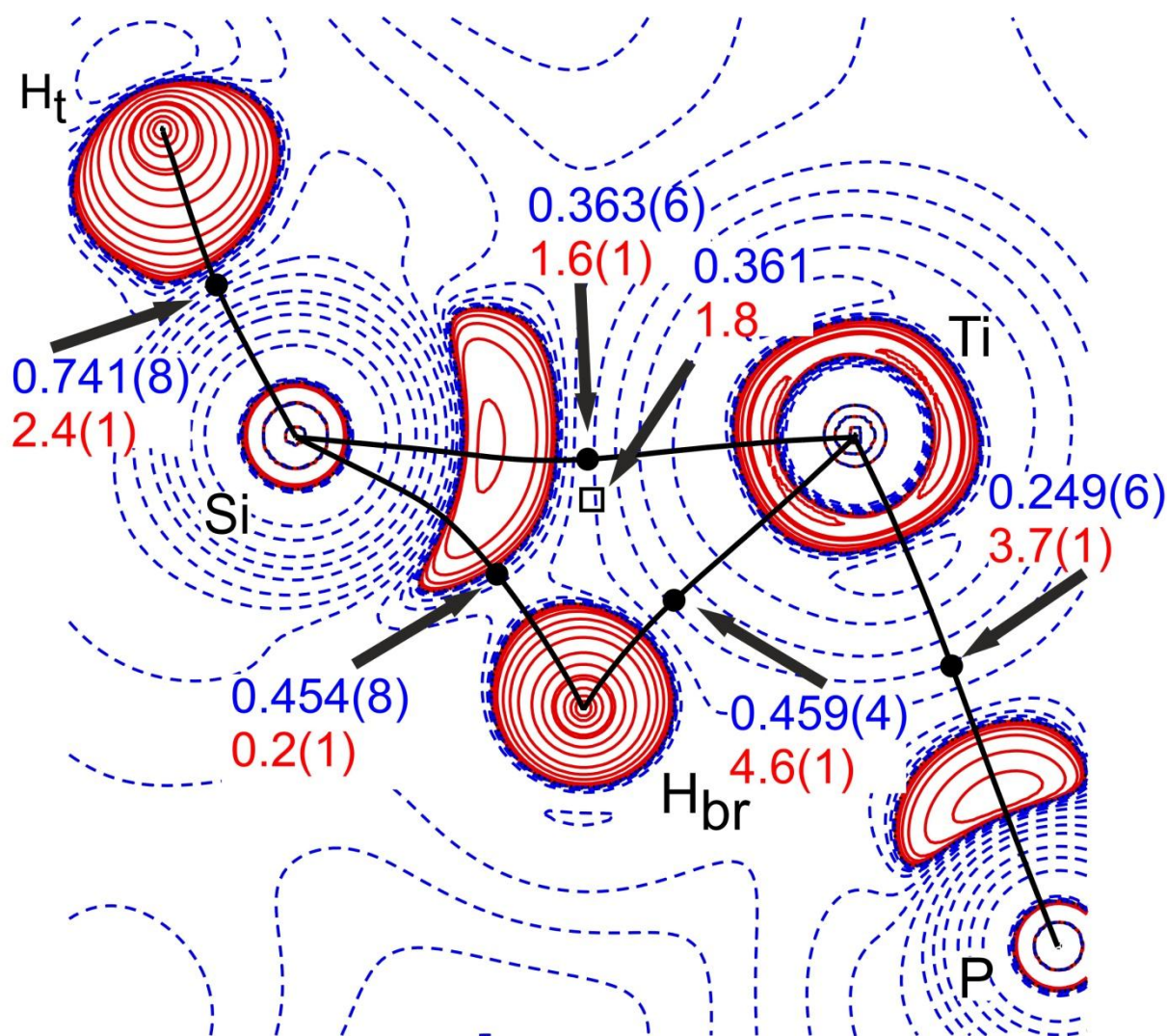
Die Positionen des verbrückenden beziehungsweise des nicht-verbrückenden Wasserstoffatoms wurden frei verfeinert. Die Temperaturparameter dieser beiden Atome wurden ebenfalls frei verfeinert, aber im finalen Zyklus konstant gehalten. Es wurden dabei entweder die Position oder die Temperaturparameter innerhalb eines Durchlaufs verfeinert.

Die thermische Bewegung der Titan-, Phosphor- und Kohlenstoffatome der Phenylringe wurde durch Anharmonizität unter Verwendung der Gram-Charlier Koeffizienten bis zur vierten Ordnung beschrieben<sup>[93]</sup>. Um Korrelationen zu vermeiden, wurden entweder die anharmonischen Temperaturfaktoren oder die Positionen und Temperaturfaktoren verfeinert.

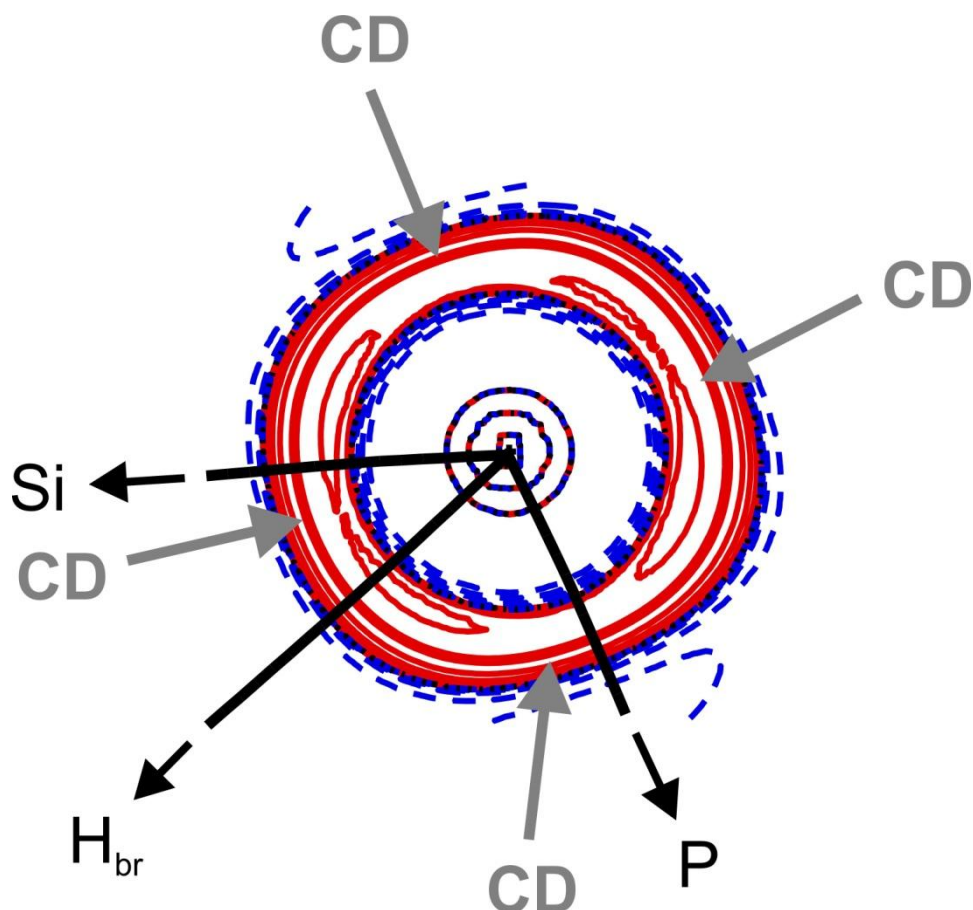
Die schon erwähnte Kokristallbildung wurde durch Einführung eines zweiten Siliziumatoms mit einem Besetzungsfaktor von 3.46% berücksichtigt. Alle Elektronen wurden zur Valenz hinzugezählt. Weitere Multipolparameter wurden nicht verfeinert. Bei der Erstellung der Laplacian- und Restelektronendichtekarten wurden die Besetzung und die Ladung dieses zusätzlichen Siliziumatoms auf 0 gesetzt.

Alle weiteren Details zur Ladungsdichtestudie können den Zusatzinformationen der von Scherer *et al.* veröffentlichten Publikation<sup>[12]</sup> entnommen werden.

Abbildung 46 zeigt die finale Laplaciankarte nach der Multipolverfeinerung. Hierbei ist die nur knapp kleinere Elektronendichte am ringkritischen Punkt im Vergleich zum bindungskritischen Punkt der Si-Ti-Bindung erkennbar. Dies weist auf einen nahenden Bindungsbruch hin.



**Abbildung 46.**  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  Karte; positive (rot, durchgezogen) und negative (blau, gestrichelt) Konturlinien wurden bei  $0, \pm 2.0 \times 10^n, \pm 4.0 \times 10^n, \pm 8.0 \times 10^n \text{ e}/\text{\AA}^5$  mit  $n = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$  gezeichnet. Eine zusätzliche Linie wurde bei  $100 \text{ e}/\text{\AA}^5$  gezeichnet. Die Bindungspfade wurden als schwarze durchgezogene Linien dargestellt. Die bindungskritischen Punkte wurden als schwarze Kreise und der ringkritische Punkt als schwarzes Quadrat dargestellt. Die experimentellen  $\rho(r_c)$  [ $\text{e}/\text{\AA}^3$ ] beziehungsweise  $\nabla^2\rho(r_c)$  [ $\text{e}/\text{\AA}^5$ ] Werte an den kritischen Punkten werden durch die blauen beziehungsweise roten Zahlen spezifiziert<sup>[12]</sup>.



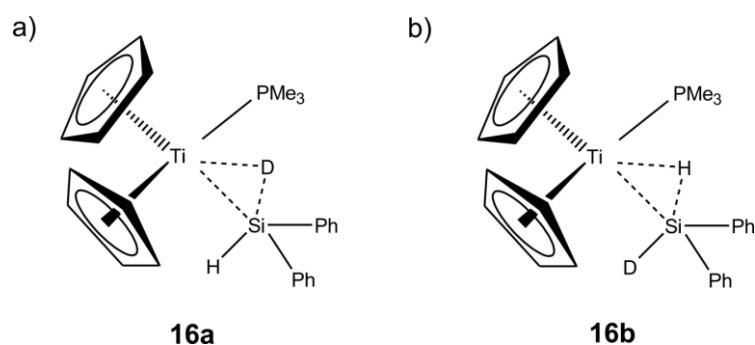
**Abbildung 47.** Ausschnitt aus der experimentellen Laplaciankarte rund um das Titanatom in der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3**. Die durchgezogenen roten Linien repräsentieren hierbei positive Konturlinien, während die blauen gestrichelten Linien negative Konturlinien darstellen. Konturlinien wurden bei  $0, \pm 2.0 \times 10^n, \pm 4.0 \times 10^n, \pm 8.0 \times 10^n \text{ e}/\text{\AA}^5$  mit  $n = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$  und einer zusätzlichen Linie bei  $100 \text{ e}/\text{\AA}^5$  gezeichnet. Die schwarzen Linien stellen Ausschnitte der Bindungspfade zu den benachbarten Atomen dar. Die grauen Pfeile geben die Positionen der lokalen Ladungsverarmungszonen (CD = charge depletion) an.

Desweiteren zeigt die Si-H-Bindung auf eine Ladungsverarmungszone (charge depletion, CD) am Titanatom, was einem lokalen Lewis-aziden Zentrum entspricht<sup>[12]</sup>. Ein vergleichbares Szenario konnte auch im Falle des Nickel-Komplexes  $\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})$  ( $i\text{Pr}_2\text{Im}$  = 1,3-diisopropylimidazolin-2-ylidene) **4** beobachtet werden. Das Wasserstoffatom besitzt dabei keinen nennenswerten hydridischen Charakter, was sich aus der atomaren Ladung von  $-0.08 \text{ e}$  (experimentell) beziehungsweise  $-0.28 \text{ e}$  (theoretisch) ableiten lässt<sup>[103][104][105][106][107][108][109]</sup>.

In beiden Fällen repräsentieren die vier Ladungsverarmungszonen die  $M(d) \rightarrow L-\pi$ -Rückbindung aus dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell.

### 5.3 Deuterierter Titan-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HDSiPh}_2)$

Die Umwandlung des  $\sigma$ -Silankomplexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** in den entsprechenden Titan(III)-Silylkomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms kann beispielsweise bei einer Temperaturerhöhung im IR direkt beobachtet werden, jedoch ist der Mechanismus vollkommen unklar. Über die Deuterierung des  $\sigma$ -Silankomplexes sollte der Zugang zu diesem Reaktionsmechanismus geschaffen werden. Das benötigte  $\text{HDSiPh}_2$  wurde durch die Umsetzung von  $\text{HClSiPh}_2$  mit  $\text{LiAlD}_4$  synthetisiert<sup>[110]</sup>. Die weitere Umsetzung mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  **30** erfolgte wie in Kapitel 5.1 für  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** beschrieben. Als Produkt wurde ein Gemisch zweier deuterierter Spezies erzielt. In  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2(\text{DHSiPh}_2)$  (**16a**) befindet sich das Deuteriumatom in der verbrückenden Position, während das Wasserstoffatom die nicht-verbrückende-Position besetzt. In der zweiten vorliegenden Spezies  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2(\text{HDSiPh}_2)$  (**16b**) sind die Besetzungen der Positionen durch die beiden Isotope genau entgegengesetzt. Leider konnte keine Präferenz für eine der beiden Modifikationen **16a** beziehungsweise **16b** nachgewiesen werden.



**Abbildung 48.** Verdeutlichung der beiden möglichen Isotopomere bei der Synthese der deuterierten Titan-Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2(\text{HDSiPh}_2)$  **16**. a) Das Deuteriumatom befindet sich in der verbrückenden Position **16a**; b) Das Wasserstoffatom befindet sich in der verbrückenden Position **16b**.

Mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen sollten die Verhältnisse der Integrale der beiden Wasserstoffpositionen ausgewertet werden. Dabei trat aber das Problem auf, dass bereits der nicht-deuterierte Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** kein Verhältnis von 1:1 in den Integralen der beiden Wasserstoffatome  $\text{H}_{\text{br}}$  und  $\text{H}_{\text{t}}$  liefert. Ein Problem liegt bei der sehr geringen Fläche der einzelnen Signale, die zum Teil zusätzlich vom Untergrundrauschen überlagert werden. Aus diesem Grund ist eine exakte Bestimmung des Integrals nicht immer möglich. So konnten bei vier durchgeführten Messungen verschiedener Ansätze Verhältnisse von 1:1.7, 1:3, 1:0.24, und 1:0.31 ermittelt werden. Durchschnittlich ergibt sich daraus ein Verhältnis von 1:0.54. Die exakte Bestimmung der Integrale ist durch das Untergrundrauschen im erhaltenen Spektrum erschwert. Somit ist es nicht zuverlässig möglich das Integral für das schwache Signal eines einzelnen Wasserstoffsignals exakt zu bestimmen. Dies hat die relativ stark schwankenden Verhältnisse zur Folge. Für den deuterierten Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2(\text{HDSiPh}_2)$  **16** konnte ein

Verhältnis von 1:2 für die Besetzung der verbrückenden beziehungsweise nicht-verbrückenden Position mit einem Wasserstoffatom bestimmt werden. So konnte im Rahmen der Messungenauigkeit kein verwertbarer Unterschied im Verhältnis der Integrale gefunden werden und so auch keine Aussage über die prozentuale Aufteilung zwischen den beiden Varianten **16a** und **16b** getroffen werden.

### 5.3.1 Infrarot-Messungen

Infrarot (IR)-Messungen wurden am Analytiklabor des Lehrstuhls CPM am Gerät Nexus FT-IR Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Thermo (Nicolet) Elektron Spectroscopy GmbH sowie am Lehrstuhl für Experimentalphysik 5 durch Herrn Dr. Franz Mayr am Gerät IFS66v/S der Firma Bruker durchgeführt.

Für die Messungen mit der ATR-Einheit wurden die luftempfindlichen Proben mit wenig Polyether beschichtet. Dieser verhindert eine Zersetzung der Proben durch die Umgebungsluft für die Dauer der Messungen und führt nur zu wenigen zusätzlichen Signalen, die bei der Auswertung der Spektren der Titanverbindungen außerhalb des untersuchten Bereichs liegen. Die KBr (Kaliumbromid)-Presslinge für die Messungen bestanden aus ca. 2 mg Probe in 400 mg KBr. Beim Pressen wurde ein Druck von 120 kN für 10 Minuten angelegt, wobei das Presswerkzeug während der ganzen Pressdauer evakuiert wurde, um die Kontamination mit Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit so gering wie möglich zu halten. Die Messung selbst erfolgte ebenfalls im Vakuum. Die KBr-Presslinge waren für die Messungen erforderlich, bei denen Banden unterhalb von etwa  $1400\text{ cm}^{-1}$  interessant waren. Die Diamanten der ATR-Einheit zeigten starke Banden in diesem Bereich, die sämtliche Probensignale überdeckten.

Die deuterierte Titan-Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2(\text{HDSiPh}_2)$  **16** wurde wie auch der nicht-deuterierte Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** im IR gemessen. Dabei wurden die erwarteten Wellenzahlen für die Ti-D- beziehungsweise Si-D-Streckschwingungen erhalten. Als Referenzwerte wurden hierbei die Ti-H- beziehungsweise Si-H-Streckschwingungen herangezogen und die Wellenzahlen der deuterierten Verbindung über das Verhältnis der reduzierten Massen berechnet.

Dazu wurde folgende Formel verwendet:

$$\frac{m_1 * m_2}{m_1 + m_2} = \mu$$

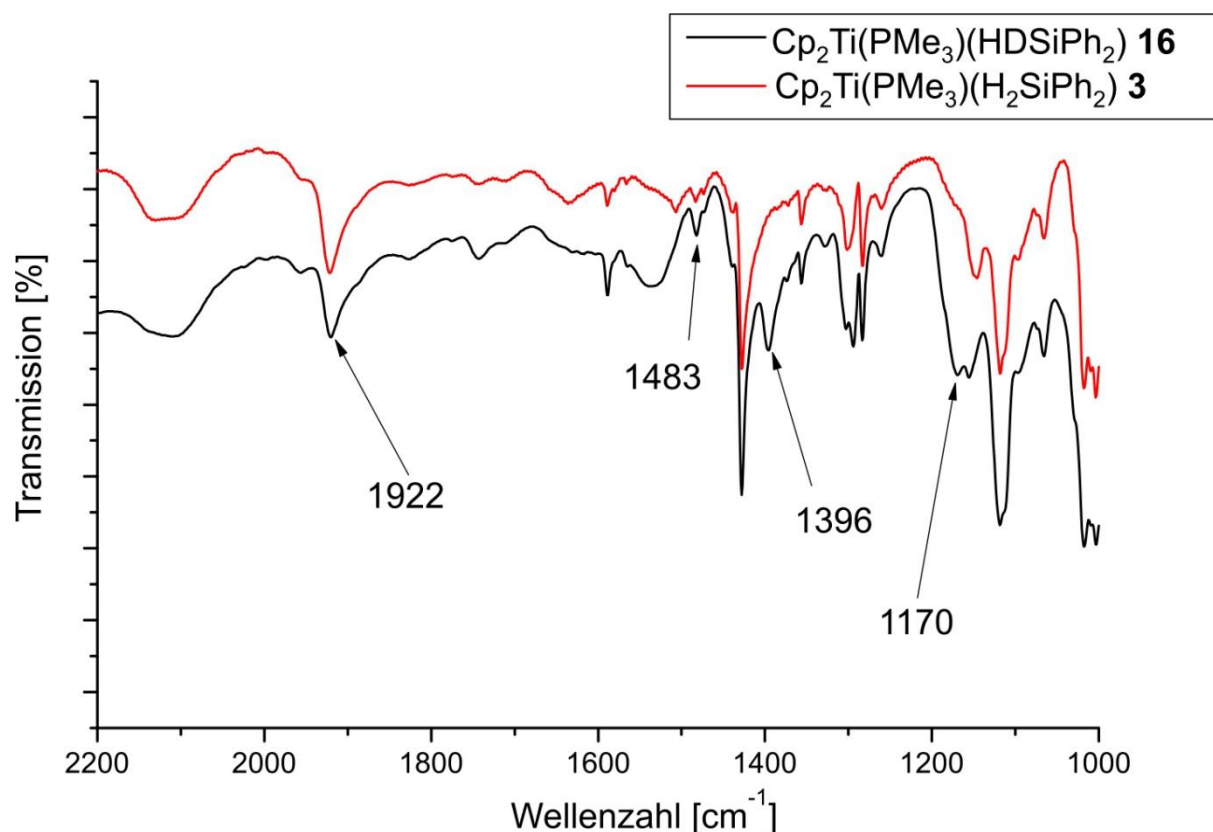
Mit  $m_1 = 28$  für das Siliziumatom und  $m_2 = 1$  für das Wasserstoffatom beziehungsweise  $m_2 = 2$  für das Deuteriumatom ergeben sich  $\mu(\text{Wasserstoff}) = \frac{28 \cdot 1}{29} = 0.966$  beziehungsweise  $\mu(\text{Deuterium}) = \frac{28 \cdot 2}{30} = 1.867$ .

Daraus lässt sich das Verhältnis der reduzierten Massen berechnen:

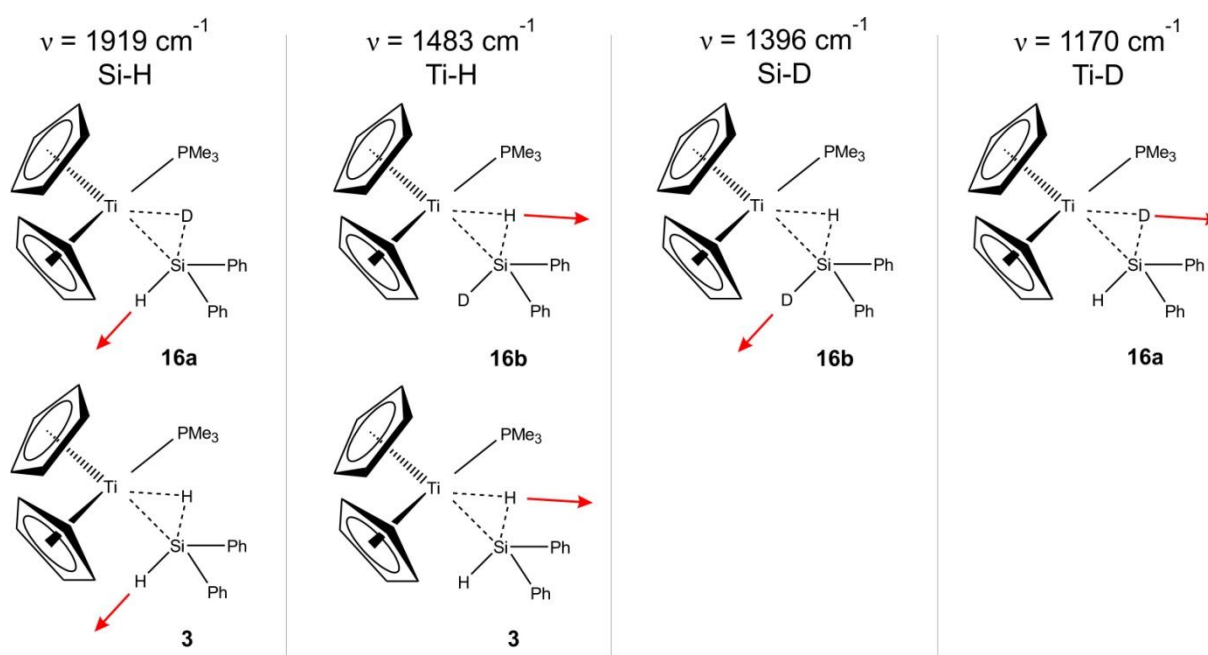
$$\frac{v(\text{Si} - \text{H})}{v(\text{Si} - \text{D})} = \sqrt{\frac{\mu(\text{Deuterium})}{\mu(\text{Wasserstoff})}} = \sqrt{\frac{1.867}{0.966}} = \sqrt{1.933} = 1.390$$

Für die Silizium-Wasserstoff(trans)-Streckschwingung wurde eine Wellenzahl von  $1919 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt, was rechnerisch einer Silizium-Deuterium-Streckschwingung von  $1381 \text{ cm}^{-1}$  entspräche. In der Messung wurde ein Wert von  $1396 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt. Dies entspricht einer Abweichung von etwa 1.1%. Etwas größer wird der Fehler beim Betrachten der Titan-Wasserstoff-Streckschwingungen. Eine Wellenzahl von  $1483 \text{ cm}^{-1}$  für die nicht-deuterierte Verbindung ergibt bei der Berechnung eine Wellenzahl von  $1066 \text{ cm}^{-1}$  für den deuterierten Komplex. Allerdings wird ein Wert von  $1170 \text{ cm}^{-1}$  bei der Messung ermittelt. Durch die Situation der 3z2e (3Zentren-2Elektronen) Bindung in der Si-Ti-H- beziehungsweise der Si-Ti-D-Einheit und der damit verbundenen Ausbildung von zwei Bindungen zu Silizium und Titan, wird die erhöhte Masse des Deuterium, die zu einer leichter anregbaren Schwingung führt, teilweise abgefangen und trägt so nicht vollständig zur Erniedrigung der Wellenzahl bei.

Die Ergebnisse der Messungen sind im Vergleich mit der nicht-deuterierten Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** in Abbildung 49 gezeigt.



**Abbildung 49.** Gegenüberstellung der deuterierten (schwarz) und nicht-deuterierten (rot) Titan-Komplexe **16a** und **16b** sowie **3**. Die Messungen erfolgten hier in KBr-Presslingen. Die Zuordnung der experimentell bestimmten Wellenzahlen zu den unterschiedlichen Streckschwingungen ist die folgende: Si-H: 1919 cm<sup>-1</sup>; Ti-H: 1483 cm<sup>-1</sup>; Si-D: 1396 cm<sup>-1</sup> (berechnet: 1381 cm<sup>-1</sup>); Ti-D: 1170 cm<sup>-1</sup> (berechnet: 1066 cm<sup>-1</sup>). Eine graphische Zuordnung befindet sich in Abbildung 50.



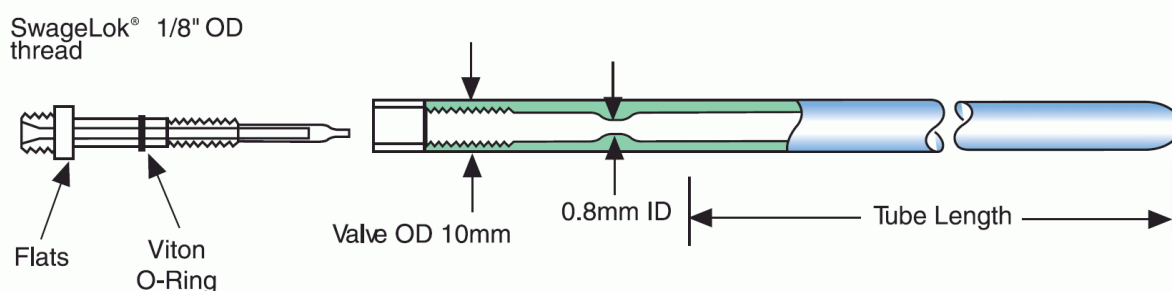
**Abbildung 50.** Zuordnung der annähernd isolierten Streckschwingungen der drei verschiedenen Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3**,  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{DHSiPh}_2)$  **16a** und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HDSiPh}_2)$  **16b** in den Messungen, die in Abbildung 49 gezeigt sind.



Die Si-H-Streckschwingung bei  $1919\text{ cm}^{-1}$  in dem nicht-deutერიerten beziehungsweise deuteriertem Titankomplex (**3** beziehungsweise **16a/16b**) zeigen leicht unterschiedliche Werte, die jedoch im Experiment nicht aufgelöst werden können. Gleiches gilt auch für die Ti-H-Streckschwingungen bei  $1483\text{ cm}^{-1}$  in den beiden Verbindungen **3** und **16a/16b**. Die Streckschwingungen  $\nu(\text{Si-H/D})$  sowie  $\nu(\text{Ti-H/D})$  konnten daher als quasi isoliert betrachtet werden.

### 5.3.2 NMR-Messungen

Zusätzlich zu den NMR-Messungen zur Reaktionskontrolle wurden bei  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HDSiPh}_2)$  **16** temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen durchgeführt. Diese hatten die Untersuchung des Zersetzungsschrittes von den beiden  $\sigma$ -Silankomplexen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HDSiPh}_2)$  **16** zu dem Silyl-Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** zum Ziel. Da bei der Zersetzung eine Wasserstoffentwicklung zu erwarten ist, wurden die Messungen in einem Hochdruck-NMR-Röhrchen der Firma Wilmad durchgeführt. Bei dem Modell No. 524-PV-7 <sup>[111]</sup> (Abbildung 51) konnte die Kappe durch ein Schraubgewinde und die zusätzliche Abdichtung durch den O-Ring gasdicht verschlossen werden.



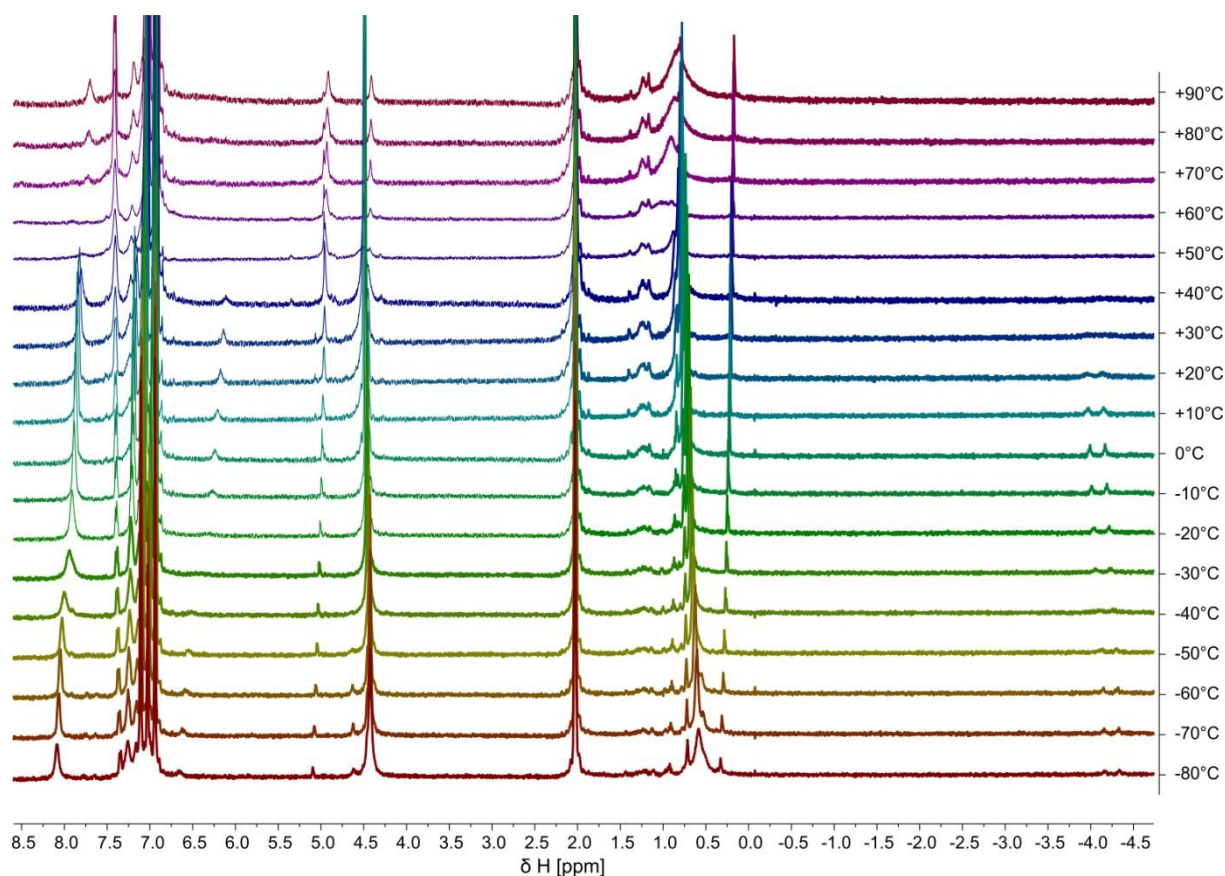
**Abbildung 51.** Schematischer Aufbau des Hochdruck-NMR-Röhrchens Wilmad No. 524-PV-7 <sup>[111]</sup>

Für die temperaturabhängigen Messungen wurden gesättigte Lösungen von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** beziehungsweise  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HDSiPh}_2)$  **16** in Toluol- $d_8$  hergestellt und vor dem Einfüllen in das Hochdruck-NMR-Röhrchen über eine Pipette mit Whatman-Glasfaserfilter filtriert. Die Proben wurden im NMR-Gerät auf etwa  $-90^\circ\text{C}$  abgekühlt und ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Das Aufwärmen erfolgte dabei in  $10^\circ\text{C}$  Schritten und es wurde jeweils ein  $^1\text{H}$ -Spektrum aufgenommen. Wegen eines technischen Problems mit der Temperaturregelung beim Übergang von negativen Temperaturen auf leicht positive Temperaturen (etwa  $+5^\circ\text{C}$ ), welches systematisch auftrat und ein drastisches Überschießen der Temperatur bis auf über  $100^\circ\text{C}$  zur Folge hat, wurden die Proben bei  $0^\circ\text{C}$  aus dem Gerät genommen und die Temperatur ohne Probe auf  $20^\circ\text{C}$  erhöht. Danach konnte die Messung (teilweise bei  $10^\circ\text{C}$ , sonst bei  $20^\circ\text{C}$ ) fortgesetzt werden. Die eingestellte Temperatur ( $T_{\text{set}}$ ) weichte teilweise stark von der realen Temperatur ( $T_{\text{ist}}$ ), die durch Temperaturkalibration mit



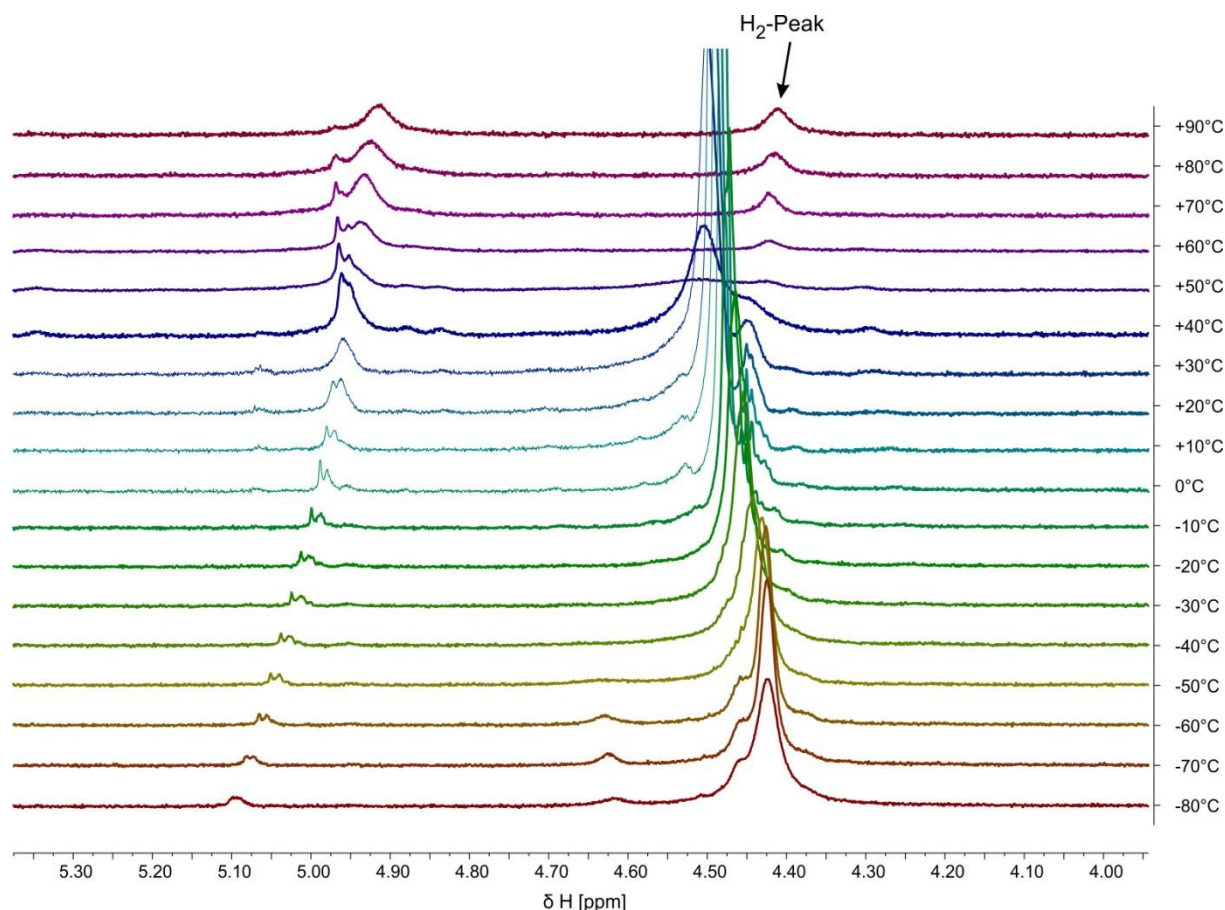
4%-igem Methanol in  $\text{Methanol-d}_4$ <sup>[112]</sup> bestimmt wurde, ab. In Tabelle 15 (siehe im Anhang Kapitel 11.4) sind  $T_{\text{set}}$  und  $T_{\text{ist}}$  gegeneinander aufgetragen. In den Abbildungen wird jeweils die reale Temperatur  $T_{\text{ist}}$  angegeben.

In Abbildung 52 sind die Ergebnisse der Messung des deuterierten Komplexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HDSiPh}_2)$  **16** gezeigt. Ab einer Temperatur von 40°C konnte das Dublett bei -4 ppm nicht mehr gemessen werden und bei einer Temperatur von 50°C konnte auch das Singulett bei 6 ppm nicht mehr detektiert werden. Bei dieser Temperatur nahmen auch die Integrale und ebenso die Peakhöhen der restlichen Signale des  $\sigma$ -Silankomplexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HDSiPh}_2)$  **16** deutlich ab, was durch die Bildung des paramagnetischen Silyl-Komplexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** erklärt werden konnte. Ab dieser Temperatur konnte auch das Signal bei 28 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR nicht mehr detektiert werden. Auch dieses Phänomen ließ sich durch die Bildung der paramagnetischen Verbindung erklären.



**Abbildung 52.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des deuterierten Titan-Komplexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HDSiPh}_2)$  **16** (Mischung aus **16a** und **16b**) bei verschiedenen Temperaturen.

Elementarer Wasserstoff lieferte einen Peak bei 4,50 ppm in deuteriertem Toluol<sup>[39]</sup>. Bei der genaueren Betrachtung dieses Bereiches, ließ sich bei 4,41 ppm ein breiter Peak erkennen, der erst ab der Zersetzung des Komplexes bei etwa 40°C auftrat.



**Abbildung 53.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren im Bereich von 4 bis 5.4 ppm. Bei 4.41 ppm ist der neu entstandene  $\text{H}_2$ -Peak deutlich zu erkennen.

Aufgrund der paramagnetischen Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9**, die sich im NMR-Röhrchen in Lösung befand, sind die Peaks verbreitert. Dies sollte durch Kondensation des entstehenden Wasserstoffes in Toluol- $\text{d}_8$  umgangen werden. Die Versuche waren jedoch im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich (siehe Kapitel 2.2.1).

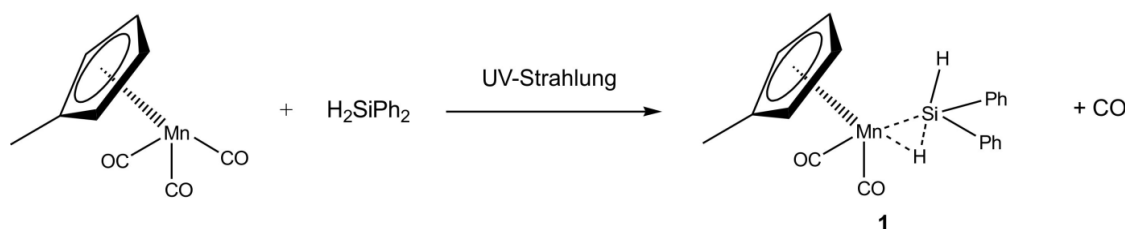
Die Löslichkeit des Titankomplexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** war in Toluol auf wenige Milligramm limitiert und auch bei Verwendung einer gesättigten Lösung war es nicht möglich, ein  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum aufzunehmen. Erst durch den Austausch von Toluol- $\text{d}_8$  durch THF- $\text{d}_8$ , in dem etwa die dreifache Menge an  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** gelöst werden kann, war es möglich das  $^{29}\text{Si}$ -Signal bei 48.7 ppm zu messen. Allerdings ist die Stabilität des Titankomplexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** in THF- $\text{d}_8$  zu gering um das Vorzeichen der Kopplungskonstanten zu bestimmen. Zusätzlich zu dem Signal des gebundenen Diphenylhydrosilans in Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** wurde auch noch freies Diphenylhydrosilan bei -32.0 ppm detektiert (Literaturwert: -33 ppm <sup>[113]</sup>). Möglicherweise erfolgte der Zersetzungsprozess in THF nicht beziehungsweise nicht nur über die Abspaltung von Wasserstoff, sondern über die Freisetzung des Diphenylhydrosilan, wie es bereits von Spaltenstein *et al.* <sup>[13]</sup> beschrieben wurde.

## 6 Mangan-Komplex (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>)

Neben den bereits beschriebenen Titanverbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit und in einem bereits publizierten Artikel noch Manganverbindungen mit ähnlicher Struktur in Bezug auf die Bindungen zwischen Übergangsmetall-, Silizium- und Wasserstoffatom untersucht.<sup>[6]</sup>

### 6.1 Synthese und Charakterisierung der hergestellten Mangankomplexe

Der von Schubert *et al.* beschriebene Mangankomplex (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1** wurde analog der Literaturvorschrift<sup>[2]</sup> synthetisiert. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass nur Verbindung (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1** phasenrein herzustellen war. Die beiden Verbindungen (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiMe<sub>2</sub>Cl) **27** und (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiCl<sub>3</sub>) **29**, welche mindestens ein Chloratom als Substituent am Hydrosilan enthalten, konnten nicht als Reinverbindung isoliert werden.

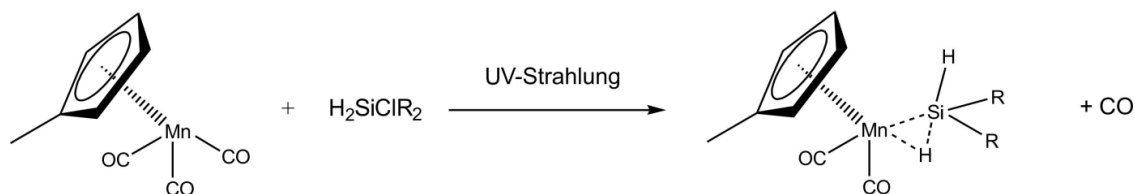


**Abbildung 54.** Reaktionsgleichung zur Synthese von (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1**.

Für die Bestrahlung mit UV-Licht (Wellenlängenmaximum bei 382 nm) wurde eine Lampe Halolux LED-15 UV verwendet. Die Reaktion wurde in einem Quarzglaskolben unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Optimierung der Ausbeute wurde der Abstand zwischen Lichtleiter und Probe zwischen 3 und 15 cm sowie die Beleuchtungsdauer zwischen 15 Minuten und mehreren Stunden variiert. Die beste Ausbeute für (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1** mit etwa 15% konnte bei einem Abstand von 3 cm und einer Beleuchtungsdauer von 1 Stunde erreicht werden. Die in der Literatur<sup>[2]</sup> angegebene Ausbeute mit 75% konnte leider bei Weitem nicht erreicht werden. Bei zu großem Abstand (ab 10 cm) konnte keine vollständige Umsetzung erzielt werden, was eine Isolation der gewünschten Verbindung als Feststoff unmöglich machte. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR waren deutlich freies Diphenylhydrosilan und nicht umgesetztes Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl zu erkennen. Diese Verunreinigungen führten dazu, dass sich aus dem bei -78°C ausgefallenen gelben Pulver bei Aufwärmen auf Raumtemperatur ein hellbraunes Öl bildete.

Die Verbindungen (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiMe<sub>2</sub>Cl) **27** und (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiCl<sub>3</sub>) **29** sollten ebenfalls nach modifizierter Literaturvorschrift synthetisiert werden<sup>[114]</sup>. Jedoch lieferten die Synthesen von (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiMe<sub>2</sub>Cl) **27** und (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiCl<sub>3</sub>) **29** jeweils nach dem

Abziehen des Hexans ein braunes Öl. Dabei war es unerheblich, ob das Lösungsmittel vollständig im Vakuum abgezogen wurde oder nur etwa 3/4 des Hexans abgezogen wurden und der Rest bei -78°C abfiltriert wurde. Das erhaltene braune Öl zeigte zwar die publizierten <sup>1</sup>H-Signale, jedoch waren zu viele Fremdpeaks vorhanden, um verlässliche Aussagen über das gewünschte Produkt treffen zu können.



**Abbildung 55.** Reaktionsgleichung zur Synthese der Verbindungen (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiMe<sub>2</sub>Cl) **27** und (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiCl<sub>3</sub>) **29** (für **27**: R = Me (Methyl, CH<sub>3</sub>); für **29**: R = Cl).

In Tabelle 13 sind die Einwaagen für eine Methylcyclopentadienylmangan(I)tricarbonyl zu Hydrosilan Stöchiometrie von 1:1 angegeben. Bei den durchgeführten Versuchen wurde jedoch häufig von diesem theoretisch benötigten einen Hydrosilanäquivalent abgewichen. Die minimalen und maximalen Werte sind in Tabelle 14 angegeben.

**Tabelle 13.** Liste der Einwaagen bei der Synthese von (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1**, (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiMe<sub>2</sub>Cl) **27** und (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiCl<sub>3</sub>) **29** bei einem Mangantricarbonyl zu Hydrosilan Verhältnis von 1:1.

Verbindung	Einwaage ((MeCp)Mn(CO) <sub>3</sub> )	Einwaage (Hydrosilan)
(MeCp)Mn(CO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub> ) <b>1</b>	436 mg (± 2 mmol)	368 mg (± 2 mmol)
(MeCp)Mn(CO) <sub>2</sub> (HSiMe <sub>2</sub> Cl) <b>27</b>	436 mg (± 2 mmol)	189 mg (± 2 mmol)
(MeCp)Mn(CO) <sub>2</sub> (HSiCl <sub>3</sub> ) <b>29</b>	436 mg (± 2 mmol)	270 mg (± 2 mmol)

**Tabelle 14.** Minimale und maximale Bestrahlungsparameter bei den durchgeführten Syntheseansätzen der Verbindungen (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1**, (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiMe<sub>2</sub>Cl) **27** und (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiCl<sub>3</sub>) **29**.

Verbindung	Äquivalente des Hydrosilans	Abstand zwischen UV-Lampe und Quarzglaskolben [cm]	Beleuchtungsdauer
(MeCp)Mn(CO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub> ) <b>1</b>	1	3 – 10	15 Minuten – 3 Stunden
(MeCp)Mn(CO) <sub>2</sub> (HSiMe <sub>2</sub> Cl) <b>27</b>	0.73 – 20	5 – 10	15 Minuten – 19 Stunden
(MeCp)Mn(CO) <sub>2</sub> (HSiCl <sub>3</sub> ) <b>29</b>	0.73 - 4	3 - 5	25 Minuten – 17 Stunden

Das Syntheseverfahren, welches bereits für die Darstellung von (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1** beschrieben wurde, führte bei dem Einsatz der verschiedenen Chlorosilane nicht zum gewünschten Produkt. Da trotz mehrerer Ansätze mit verschiedenen Hydrosilankonzentrationen und Beleuchtungsdauern die Synthese der chlorhaltigen Verbindungen (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiMe<sub>2</sub>Cl) **27** und (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiCl<sub>3</sub>) **29** nicht erfolgreich war, wurde eine alternative Syntheseroute verwendet. Diese wurde basierend auf der Vorschrift von Strohmeier<sup>[115]</sup> optimiert. Dabei erfolgt zunächst die photochemische Umsetzung des Methylcyclopentadienylmangan(I)tricarbonyl (MeCp)Mn(CO)<sub>3</sub> in THF durch 30 minütiges Bestrahlen mit UV-Licht. Unter Abspaltung einer CO-Gruppe bildet sich dabei der dunkelrote Komplex (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(THF). Nach der Zugabe des entsprechenden Chlorosilans erfolgt in einer Dunkelreaktion die Bildung des gewünschten Produktes (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiR<sub>3</sub>) (mit R=Me, H, Cl, Ph). Die Hydrosilane werden dabei im Überschuss zugegeben und während des Rührens bei Raumtemperatur erfolgte innerhalb von 90 Minuten eine Farbänderung von dunkelrot nach hellgelb. Weitere unerwünschte Nebenprodukte werden mit Hilfe eines Waschvorgangs mit wenig Toluol entfernt. Nach dem Trockenziehen erhält man ein hellgelbes Öl, das in der Argonbox mit sehr wenig Hexan gewaschen wird. Leider konnten auch über diese Methode die gewünschten Verbindungen nicht als Reinsubstanz gewonnen werden.

Für die Verbindung (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1** wurden sowohl eine CHNS-Elementaranalyse als auch ICP-OES-Messungen durchgeführt. Während die CHNS-Analyse ohne Probleme durchführbar war, gab es bei der Bestimmung des Siliziumgehaltes wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, Schwierigkeiten mit dem Siliziumgehalt der verwendeten Flusssäure (HF). Die Ergebnisse der beiden Analysemethoden sind wie folgt:

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>Mn<sub>1</sub>Si<sub>1</sub>O<sub>2</sub>, M = 374.39 g/mol

**Elementaranalyse** (Sollwerte in Klammern): C: 62.06% (64.16%), H: 4.82% (5.11%)

**ICP-OES ohne Verwendung von HF** (Sollwerte in Klammern): Mn: 15.54% (14.67%), Si: 5.66% (7.50%)

**ICP-OES mit Verwendung von HF der Firma Merck mit 3.7 mg/L Siliziumgehalt** (Sollwerte in Klammern): Mn: 14.58% (14.67%), Si: 12.16% (7.50%)

**ICP-OES mit Verwendung von HF der Firma Promochem mit 0.2 mg/L Siliziumgehalt** (Sollwerte in Klammern): Mn: 14.58% (14.67%), Si: 9.64% (7.50%)

Für die Verbindungen (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiMe<sub>2</sub>Cl) **27** und (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiCl<sub>3</sub>) **29** konnten keine ICP- beziehungsweise Elementaranalysemessungen aufgrund fehlender Reinsubstanz durchgeführt werden.

## 6.2 NMR Messungen

Für Verbindung (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>) **1** konnten folgende Ergebnisse in den NMR-Messungen ermittelt werden:

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 20 °C): δ 7.6 – 7.26 (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.2 (1H, SiH), 4.42 – 4.39 (4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 2.0 (3H, CH<sub>3</sub>), -11.5 (1H, MnHSi, <sup>3</sup>J(HMnSiH) = 4.8 Hz)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 20 °C): δ 227.6 (CO), 140.6 - 127.8 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 101.9 - 83.3 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 13.3 (CH<sub>3</sub>)

**<sup>29</sup>Si-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 79 MHz, 20°C): δ 14.8, 14.0, 12.1, 11.4 (<sup>1</sup>J(Si-H) = |207| Hz, J(HMnSi) = |63| Hz)

Bei den experimentellen Kopplungskonstanten wurde jeweils nur der Absolutwert bestimmt, welcher durch Betragsstriche gekennzeichnet ist. In Kapitel 3.3 ist die experimentelle Bestimmung des Vorzeichens der Silizium-Wasserstoff-Kopplungskonstante ausführlich beschrieben.

Aus den theoretischen Rechnungen, welche von Dr. J.-E. Barquera-Lozada mit dem Programm ADF<sup>[37][32][116][117]</sup> mit der PBE0/TZ2P-Methode<sup>[33][35]</sup> durchgeführt wurden, konnten folgende chemische Verschiebungen, sowie Kopplungskonstanten mit Vorzeichen erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR**: δ 7.8 – 7.38 (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.7 (1H, SiH), 4.0 – 3.95 (4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 2.0 (3H, CH<sub>3</sub>), -12.5 (1H, MnHSi) (<sup>1</sup>J(Si-H) = -200.8 Hz, J(HMnSi) = -66.5 Hz)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR**: δ 247.9 (CO), 149.3 - 134.8 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 111.1 - 85.2 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 15.1 (CH<sub>3</sub>)

Dabei konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Werten gefunden werden. Dies zeugt zum einen von der Reinheit der Probe, die keine Fremdphasen mehr aufweist, als auch von der Güte der theoretischen Rechnungen.

Wie schon für die Elementaranalyse und ICP-Analytik beschrieben, konnten wegen der fehlenden Reinsubstanz keine aussagekräftigen NMR-Spektren für die Verbindungen (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiMe<sub>2</sub>Cl) **27** und (MeCp)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiCl<sub>3</sub>) **29** aufgenommen werden.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten Titan- und Manganverbindungen für strukturchemische Studien, Ladungsdichteanalysen, IR- und NMR-Experimente erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Zusätzlich zu den experimentellen Studien wurde auch eine Vielzahl von Verbindungen mit Hilfe von DFT-Rechnungen untersucht. Dabei standen insbesondere die Analyse der Topologie der Elektronendichte und die Bestimmung der Natur, Größe und Vorzeichen von NMR-Kopplungskonstanten im Fokus.

Durch zahlreiche Experimente konnte ich aufklären, dass die ursprünglich von Spaltenstein *et al.*<sup>[13]</sup> publizierte Bindungslänge für die Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** fälschlicherweise zu kurz ist. Ich erkannte, dass ein systematischer Abbau der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** in Lösung und im Festkörper zu  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** stattfindet und beide Verbindungen in unterschiedlichen Verhältnissen in Form von Mischkristallen vorliegen. Das entscheidende Indiz hierfür lieferte ein Restelektronendichtepeak, der in allen durchgeführten Einkristallröntgendiffraktionsexperimenten an nahezu unveränderter Position auftrat. Erst durch die Berücksichtigung der Mischkristallbildung konnte die Elektronendichteverteilung von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** stimmig beschrieben werden. Folglich konnte die verbrückende Silizium-Wasserstoff-Bindungslänge in  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** präzise bestimmt werden. Das Abbauprodukt  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2)$  **9** konnte zusätzlich durch IR- und SQUID-Messungen in den Mischkristallen nachgewiesen werden.

Mit diesem Befund konnte erstmals gezeigt werden, dass die zu  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **3** analogen Hydrosilankomplexe mit Chlorosubstituenten am Siliziumatom keine fundamental unterschiedliche Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung aufweisen. Dies wiederum führt zur Arbeitshypothese, dass sich die Bindungsverhältnisse aller Hydrosilankomplexe durch ein einheitliches Bindungskonzept beschreiben lassen. Dazu wurden im ersten Schritt zunächst die NMR-Eigenschaften dieser Verbindungsklasse um Gemeinsamkeiten insbesondere im Falle der  $J(\text{Si-H}_{\text{br}})$ -Kopplungskonstante zu finden. Hierzu war es zunächst nötig, eine fehlerhafte Vorzeichenbestimmung in den  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten literaturbekannter Benchmark-Systeme zu erkennen und aufzuklären. Dies gelang zunächst durch den Vergleich von publizierten und am Lehrstuhl CPM durchgeführten NMR-Rechnungen mittels DFT-Methode. Dabei ergab sich beim Vorzeichen der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante in der Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  **5** eine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment. Als erste Konsequenz wurden Methoden zur experimentellen Bestimmung des Vorzeichens der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante erprobt. Dabei lieferten insbesondere  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Messungen verlässliche Ergebnisse. Mit Hilfe dieser Messungen war es mir schließlich möglich für die Benchmark-Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$  **17** und  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$  **1** die

Vorzeichen der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten experimentell bezüglich bekannter  $J(\text{Si-H})$ -Referenzkopplungen zu bestimmen.

Mit diesen experimentellen  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten konnten auch die theoretisch bestimmten  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten einer Reihe von Silankomplexen referenziert werden und es war nun möglich, ein vereinheitlichendes Bindungskonzept für die untersuchten Übergangsmetall-Hydrosilankomplexe aufzustellen und zu zeigen, dass das von Ignatov *et al.*<sup>[8]</sup> früher eingeführte Bindungskonzept IHI (Interligand Hypervalent Interactions) für die Beschreibung dieser Verbindungsklasse irrelevant ist und teilweise auf experimentellen Artefakten, wie falschen Strukturparametern und fehlerhaften Vorzeichenbestimmungen von  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten beruhte. Auch die von Ignatov *et al.*<sup>[8]</sup> angegebenen Trends in den Bindungslängen bei Variation der Anzahl der elektronegativen Chlorosubstituenten am Siliziumatom der untersuchten Hydrosilanliganden als auch die Bedeutung des Vorzeichens der NMR-Kopplungskonstanten zur Bestimmung des Grades der oxidativen Addition in Hydrosilankomplexen konnten nicht bestätigt werden.

Durch diese Arbeit konnte gezeigt werden, dass es nicht notwendig ist, zwischen Hydrosilankomplexen, die keinen Halogensubstituenten tragen und Komplexen, bei denen ein oder mehrere Halogensubstituenten am Siliziumatom des Hydrosilans vorliegen, zu unterscheiden. Alle untersuchten  $d^2$ ,  $d^6$  und  $d^8$  Komplexe lassen sich als asymmetrische oxidative Additionsprodukte einheitlich charakterisieren. Die Metall-Wasserstoffbindung ist in dieser Verbindungsklasse stets nahezu vollständig ausgebildet und somit innerhalb der entsprechenden Serien  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0 - 3$ ) **10-12** und **5** und  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  ( $x = 0 - 3$ ) **26-29** im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Auch die Silizium-Wasserstoffbindungs-länge ist innerhalb der genannten Serien nahezu konstant, da die Si-H-Wechselwirkung hauptsächlich durch die Anwesenheit und das Ausmaß eines lokalen Lewis-sauren Zentrums am Metallatom beeinflusst wird. Dieses ist aber durch das identische Metallzentrum innerhalb der Serien unverändert. Ebenfalls nahezu invariant sind die Werte für die  $J_\sigma(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten innerhalb der jeweiligen Serien.

Lediglich die Stärke und damit Bindungslänge der Metall-Siliziumbindung hängt vom Ausmaß der  $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{X-Si-H})$   $\pi$ -Rückbindung ab. Je elektronegativer dabei der Substituent  $X$  am Siliziumatom des Hydrosilans ist, desto größer ist der Beitrag zur  $\pi$ -Rückbindung und desto stärker ist die Metall-Siliziumbindung verkürzt. Zusätzlich zur Verkürzung der Metall-Siliziumbindungs-länge folgt auch die  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante einem klaren Trend. Dabei werden die Werte für den Beitrag  $J_\pi(\text{Si-M-H})$  positiver, je mehr Chlorosubstituenten sich am Siliziumatom befinden. Dieser steigende Beitrag spiegelt die Stärke der  $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{X-Si-H})$   $\pi$ -Rückbindung wieder.

In den Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  **10-12** und **5** mit  $x = 0 - 3$  lässt sich ein Anstieg der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten erkennen. Mit Ausnahme der Verbindung



$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_3)$  **10** mit  $x = 0$  sind alle  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten positiv. In allen anderen Fällen **11**, **12** und **5** ( $x = 1 - 3$ ) ist der Beitrag der  $J_\pi(\text{Si-M-H})$ -Kopplungskonstante positiv und betragsmäßig größer als  $J_\sigma(\text{Si-H})$ . Die Verbindungen der Manganserie  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)$  mit  $x = 0 - 3$  weisen dagegen alle negative Vorzeichen der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstante auf. Hierbei sind zwar die  $J_\pi(\text{Si-M-H})$ -Beiträge ebenfalls positiv, werden jedoch betragsmäßig von den negativen  $J_\sigma(\text{Si-H})$ -Beiträgen übertroffen.

Aus der Kombination von Einkristallröntgendiffraktionsexperimenten, die Aussagen über die Bindungslängen zulassen, Ladungsdichtestudien und NMR-Messungen, die Vorzeichen und Betrag der  $J(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten liefern sowie detaillierten DFT-Rechnungen lassen sich nun Serien von Verbindungen bezüglich ihres Grades an oxidativer Addition erklären und damit eine entscheidende Stellgröße im Katalysezyklus der Hydrosilylierung kontrollieren.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863–1071.
- [2] U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle, R. F. D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 303–326.
- [3] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9462–9475.
- [4] W. Scherer, G. Eickerling, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, *Chem. Commun.* **2006**, 2986–2988.
- [5] G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, A. Ostermann, C. Gatti, S. Altmannshofer, V. Herz, G. Eickerling, W. Scherer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1588–1598.
- [6] C. Hauf, J. E. Barquera-Lozada, P. Meixner, G. Eickerling, S. Altmannshofer, D. Stalke, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, W. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1996–2004.
- [7] T. Zell, T. Schaub, K. Radacki, U. Radius, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1852–1854.
- [8] S. K. Ignatov, N. H. Rees, B. R. Tyrrell, S. R. Dubberley, A. G. Razuvaev, P. Mountford, G. I. Nikonov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4991–4999.
- [9] S. Lachaize, S. Sabo-Etienne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2115–2127.
- [10] Y. Horbatenko, S. F. Vyboishchikov, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 1073–1081.
- [11] H. Li, L. C. Misal Castro, J. Zheng, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8045–8049.
- [12] W. Scherer, P. Meixner, J. E. Barquera-Lozada, C. Hauf, A. Obenhuber, A. Brück, D. J. Wolstenholme, K. Ruhland, D. Leusser, D. Stalke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6092–6096; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6208–6212.
- [13] E. Spaltenstein, P. Palma, K. A. Kreutzer, Christopher, A. Willoughby, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10308–10309.
- [14] N. M. Yardy, F. R. Lemke, L. Brammer, *Organometallics* **2001**, *20*, 5670–5674.
- [15] R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 299–338.
- [16] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, C71–79.
- [17] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [18] W. Scherer, G. Eickerling, D. Shorokhov, E. Gullo, G. S. McGrady, P. Sirsch, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 309–312.
- [19] Y. Jean, A. Lledos, J. K. Burdett, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4506–4516.
- [20] A. Haaland, K. Rypdal, H. P. Verne, W. Scherer, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *33*, 2443–2445.
- [21] *Shelxl-97 - A Program for Crystal Structure Refinement. G.M. Sheldrick, University of Goettingen, Germany, 1997, Release 97-2, 1997.*
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sec. A* **2008**, *64*, 112–122.

- [23] K. Brandenburg, H. Putz, *"Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization 3.2g"* Crystal Impact GbR, Bonn, **2008**.
- [24] G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, S. F. Vyboishchikov, D. A. Lemenovskii, J. A. K. Howard, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2947–2964.
- [25] V. I. Bakmutov, J. A. K. Howard, D. A. Keen, L. G. Kuzmina, M. A. Leech, G. I. Nikonov, E. V. Vorontsov, C. C. Wilson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1631–1635.
- [26] G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3037–3046.
- [27] G. I. Nikonov, P. Mountford, S. K. Ignatov, J. C. Green, M. A. Leech, L. G. Kuzmina, A. G. Razuvaev, N. H. Rees, A. J. Blake, J. A. K. Howard, et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2903–2915.
- [28] S. R. Dubberley, S. K. Ignatov, N. H. Rees, A. G. Razuvaev, P. Mountford, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 642–643.
- [29] G. I. Nikonov, P. Mountford, S. R. Dubberley, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 258–260.
- [30] W. Scherer, P. Meixner, K. Batke, J. E. Barquera-Lozada, K. Ruhland, A. Fischer, G. Eickerling, K. Eichele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11673–11677; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 11846–11850.
- [31] J. E. Barquera-Lozada, *persönliche Mitteilung* **2014**.
- [32] *ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands*, <http://www.scm.com>, **2014**.
- [33] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029–5036.
- [34] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170.
- [35] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 1142–1156.
- [36] C. Chang, M. Pelissier, P. Durand, *Phys. Scr.* **1986**, 34, 394.
- [37] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597–4610.
- [38] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783–9792.
- [39] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [40] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Wolf, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 297, 159–169.
- [41] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.
- [42] H. Lueken, *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie und Anwendung*, Vieweg+teubner Verlag, **1999**.
- [43] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339–341.
- [44] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [45] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.

- [46] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406–7406.
- [47] P. S. Pregosin, *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, **2012**.
- [48] G. I. Nikonov, *Organometallics* **2003**, 22, 1597–1598.
- [49] G. I. Nikonov, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, 53, 217–309.
- [50] S. A. Linde, H. J. Jakobsen, B. J. Kimber, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3219–3220.
- [51] H. Friebolin, *Ein- Und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, **1999**.
- [52] K. G. R. Pachler, P. L. Wessels, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1973**, 12, 337–339.
- [53] S. Sørensen, R. S. Hansen, H. J. Jakobsen, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1974**, 14, 243–245.
- [54] A. I. Popov, K. Hallenga, M. Popov, *Modern NMR Techniques and Their Application in Chemistry (Practical Spectroscopy)*, Marcel Dekker, **1991**.
- [55] C. Schorn, B. Taylor, *NMR Spectroscopy: Data Acquisition*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [56] R. Benn, H. Günther, *Angewandte Chemie* **1983**, 95, 381–411.
- [57] G. A. Morris, R. Freeman, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1978**, 29, 433–462.
- [58] G. Bodenhausen, R. Freeman, G. A. Morris, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1976**, 23, 171–175.
- [59] W. McFarlane, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1275–1276.
- [60] J. Schraml, J. M. Bellama, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Vol. 6, Academic Press, New York, **1976**.
- [61] D. Cremer, J. Gräfenstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2791–2816.
- [62] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, Wiley, **2010**.
- [63] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter & Co, Berlin, **2007**.
- [64] *Basis Sets for Computations of J-Coupling*; J. Autschbach, *Wie in ADF Implementiert*.
- [65] J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 936–947.
- [66] J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9410–9418.
- [67] J. Autschbach, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 94105.
- [68] “<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/569232?lang=de&region=DE>,” **2016**.
- [69] P. P. Mountford, *persönliche Mitteilung* **2016**.
- [70] D. L. Lichtenberger, *Organometallics* **2003**, 22, 1599–1602.
- [71] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275–311.
- [72] R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, **1978**.
- [73] *NBO 5.0 E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001);* <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
- [74] N. Muller, D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 768–771.

- [75] N. Muller, D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1471–1476.
- [76] M. Kohout, *DGrid, Version 4.6*, Radebeul, **2011**.
- [77] J. Autschbach, B. Le Guennic, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 156.
- [78] P. Meixner, K. Batke, A. Fischer, D. Schmitz, G. Eickerling, K. Ruhland, K. Eichele, W. Scherer, *unpublizierte Resultate*.
- [79] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 16–21.
- [80] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter De Gruyter GmbH & Co KG, **2014**.
- [81] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, **2008**.
- [82] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3693–3703.
- [83] L. N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228–7231.
- [84] U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151–187.
- [85] J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175–292.
- [86] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 37–45.
- [87] P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Kruger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1035–1042.
- [88] E. Samuel, Y. Mu, J. F. Harrod, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3435–3439.
- [89] K. Clauss, H. Bestian, *Annalen Der Chemie-justus Liebig* **1962**, *654*, 8–.
- [90] R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6012–6014.
- [91] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171–179.
- [92] F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380–388.
- [93] C. K. Johnson, H. A. Levy, *International Tables for X-Ray Crystallography Vol. IV*, Kynoch Press Birmingham, **1974**.
- [94] Bruker AXS Inc., SAINT, v 7.68 A, Madison (WI), USA, **2008**.
- [95] G. M. Sheldrick, SADABS, v2008/2, Göttingen, **2008**.
- [96] H. D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, *A39*, 876–881.
- [97] R. F. Stewart, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 565–574.
- [98] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst.* **1978**, *A34*, 909–921.
- [99] Z. Su, P. Coppens, *Acta Cryst.* **1998**, *A54*, 646–652.
- [100] E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2686–2689.
- [101] A. Volkov, P. Macchi, *unveröffentlicht n.d.*
- [102] A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, *XD2006 (Version 5.42): A Computer Program for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities, and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental or Theoretical Structure Factors*, **2006**.

- [103] W. Scherer, V. Herz, A. Bruck, C. Hauf, F. Reiner, S. Altmannshofer, D. Leusser, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2845–2849.
- [104] W. Scherer, D. J. Wolstenholme, V. Herz, G. Eickerling, A. Bruck, P. Benndorf, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2242–2246.
- [105] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1782–1806.
- [106] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, E. Gullo, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 6057–6070.
- [107] W. Scherer, V. Herz, C. Hauf, in *Electron Density and Chemical Bonding I* (Ed.: D. Stalke), Springer Berlin Heidelberg, **2012**, pp. 159–207.
- [108] R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, F. Martín, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 290, 488–494.
- [109] G. S. McGrady, A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, A. J. Downs, D. Shorokhov, G. Eickerling, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4921–4934.
- [110] R. Tacke, H. Lange, M. T. Attar-Bashi, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1982, 1946–1951.
- [111] "http://www.wilmad-labglass.com/Products/524-PV-7/," **2013**.
- [112] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments: A Practical Course*, Wiley-VCH, **1998**.
- [113] G. A. Olah, L. D. Field, *Organometallics* **1982**, 1, 1485–1487.
- [114] W. Jetz, W. A. G. . Graham, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 4–9.
- [115] W. Strohmeier, C. Barbeau, D. Von Hobe, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3254–3259.
- [116] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931–967.
- [117] C. F. Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391–403.

## 9 Liste eigener Publikationen

- [1] W.Scherer, P. Meixner, J. E. Barquera-Lozada, C. Hauf, A. Obenhuber, A. Brück, D. J. Wolstenholme, K. Ruhland, D. Leusser, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6092-6096, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 6208-6212.
- [2] C.Hauf, J. E. Barquera-Lozada, P. Meixner, G. Eickerling, S. Altmannshofer, D. Stalke, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, W. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1985-1995.
- [3] W. Scherer, P. Meixner, K. Batke, J. E. Barquera-Lozada, K. Ruhland, A. Fischer, G. Eickerling, K. Eichele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11673–11677, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 11846-11850.

## 10 Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit trug eine Vielzahl an Personen bei. Dafür möchte ich mich ganz herzlich bedanken. Ein besonderer Dank gilt hierbei:

- Herrn Prof. Dr. Wolfgang Scherer, der es mir ermöglichte dieses interessante Forschungsthema an seinen Lehrstuhl zu bearbeiten. Ebenfalls vielen Dank für die Unterstützung während meiner ganzen Zeit am Lehrstuhl CPM.
- Herrn Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt, der stets ein offenes Ohr hatte und mir hilfreich zur Seite stand.
- Herrn Prof. Dr. Klaus Ruhland, der bei allen Fragen zur NMR-Spektroskopie und bei Problemen im Labor sehr hilfreiche Ideen hatte, die mich häufig einen großen Schritt weiterbrachten.
- Herrn Dr. José Enrique Barquera-Lozada, der während seiner Postdoc Zeit viele Rechnungen zu den NMR-Kopplungskonstanten für mich durchgeführt hat.
- Herrn Dr. Andrew Dunbar, mit dem ich mir das Labor teilte und einiges von ihm lernen konnte.
- Frau Martina Falb, die nicht nur viele Synthesen für mich durchführte, sondern mir auch sonst viel Arbeit im Labor abnahm.
- Herrn M.Sc. Andreas Fischer, mit dem ich mir während meiner gesamten Zeit als Doktorandin das Büro teilte. Vielen Dank für die nette Büroatmosphäre, sowie die Hilfe bei den Röntgenmessungen und diversen Computerproblemen.
- Herrn Dipl.-Phys. Kilian Batke, der besonders gegen Ende meiner Zeit als Doktorandin, viel Zeit in die Berechnungen der Kopplungskonstanten und Molekülorbitale steckte und so einige Details, die experimentell nicht zugänglich sind, herausfand.
- Frau Ursula Fischer, die mir viel Papierkram abnahm und auch sonst immer ein offenes Ohr bei allen Problemen hatte.
- Herrn Dr. Klaus Eichele von der Universität Tübingen, bei dem ich die NMR-Messungen zur Vorzeichenbestimmung der Kopplungskonstanten durchführen durfte. Ohne seine Hilfe und seine Kenntnis aller Funktionen des Gerätes wären die Messungen noch viel aufwändiger geworden.
- Herrn Dr. Dirk Leusser von der Universität Göttingen für die Durchführung der Einkristallröntgendiffraktionsmessung, aus der die Ladungsdichtestudie hervorgegangen ist.
- Herrn Dr. Franz Mayr vom Lehrstuhl Experimentalphysik V an der Universität Augsburg für die Durchführung der Infrarotmessungen an den KBr-Presslingen



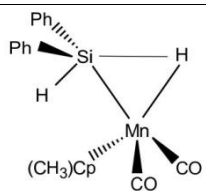
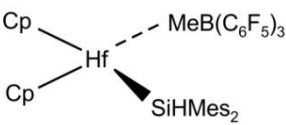
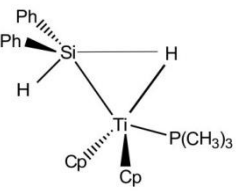
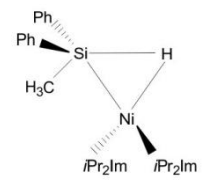
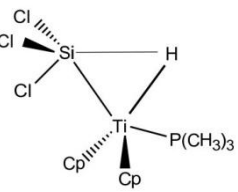
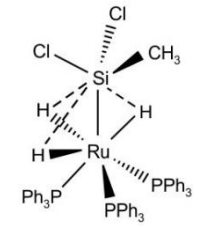
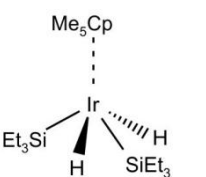
- Herrn Priv. Doz. Dr. Georg Eickerling, der bei sehr vielen Problemen hilfreiche Lösungen wusste und auch bei den Rechnungen zu den Kopplungskonstanten viel beisteuern konnte.
- Herrn M.Sc. Dominik Schmitz und Herrn M.Sc. Christof Haas, die mir die SQUID-Messungen durchführten und so einen großen Beitrag bei der Untersuchung der Abbauprodukte leisteten.
- Herrn Dr. Christoph Hauf, der mir stets bei den Einkristallröntgendiffraktionsmessungen zur Seite stand und mich in die Welt der Ladungsdichtestudien einführte.
- den Technikern am Lehrstuhl CPM, die häufig gute Ideen bei allen noch so ausgefallenen Fragestellungen hatten und mir viel Arbeit sowohl durch die Durchführung vieler Messungen als auch durch die Wartung der Geräte und Argonboxen abnahmen.
- am Ende danke ich noch den ganzen anderen Doktoranden, mit denen ich während meiner Zeit am Lehrstuhl zusammenarbeiten durfte. Es war stets ein sehr angenehmes Arbeitsklima.
- ganz zuletzt gilt natürlich mein Dank meiner Familie und meinem Ehemann Christian, die mich stets ermunterten weiterzumachen und einiges an Arbeiten und Vorträgen lesen und anhören mussten.

## 11 Anhang

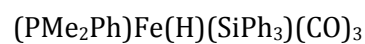
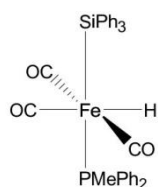
### 11.1 Verwendete Abkürzungen

CDCl <sub>3</sub>	deutერიertes Chloroform
HF	Flusssäure
ICP-OES	<u>I</u> nductively <u>C</u> oupled <u>P</u> lasma – <u>O</u> ptical <u>E</u> mission <u>S</u> pectrometry
EA	<u>E</u> lementar <u>a</u> nal <u>y</u> se
CHNS	Kohlenstoff/Wasserstoff/Stickstoff/Schwefel (bestimmbare Elemente bei der Elementaranalyse)
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance
Cp	Cyclopentadienyl (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
MeCp	Methylcyclopentadienyl (CH <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )
Me	Methyl (CH <sub>3</sub> )
Ph	Phenyl (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
n-BuLi	n-Butyllithium
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	deutერიertes Benzol
C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub>	deutერიertes Toluol
tol-d <sub>8</sub>	deutერიertes Toluol
THF	Tetrahydrofuran
IR	Infrarot
ATR	<u>a</u> bgeschwächte <u>T</u> otal <u>r</u> eflexion (engl. <u>a</u> ttenuated <u>t</u> otal <u>r</u> eflection)
SQUID	
HMQC	<u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple- <u>Q</u> uantum <u>C</u> orrelation
COSY	<u>C</u> orrelated <u>S</u> pectroscopy
HSQC	<u>H</u> eteronuclear <u>S</u> ingle- <u>Q</u> uantum <u>C</u> orrelation
H <sub>br</sub>	verbrückender Wasserstoff
H <sub>t</sub>	nicht-verbrückender Wasserstoff in trans-Stellung zu H <sub>br</sub>

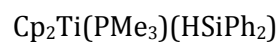
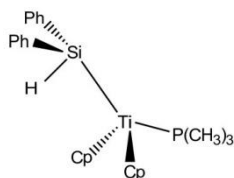
## 11.2 Übersicht über die Verbindungen

Nummer		Formel
1		$(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$
2		$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{SiHMe}_2)(\text{CH}_3)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
3		$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$
4		$\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{HSiMePh}_2)$
5		$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$
6		$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{H}_3\text{RuSiMeCl}_2$
7		$(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)_2$

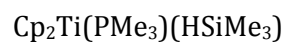
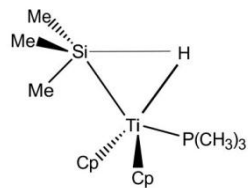
8



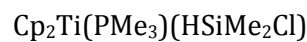
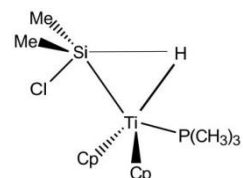
9



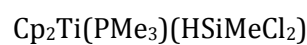
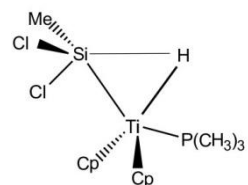
10



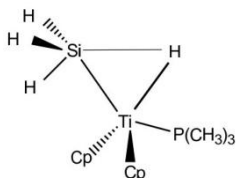
11



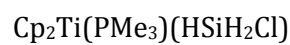
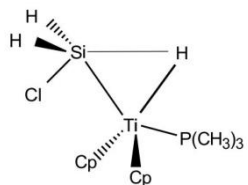
12



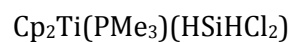
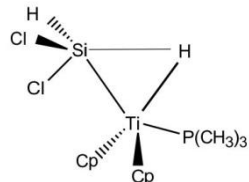
13



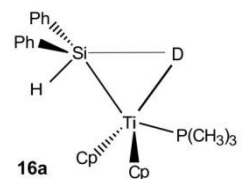
14



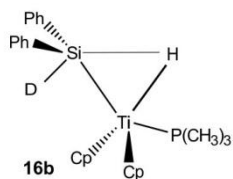
15



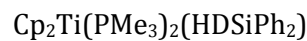
16



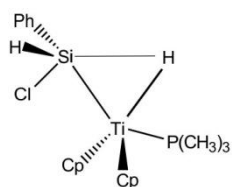
16a



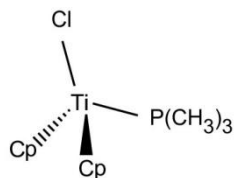
16b



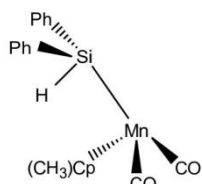
17

 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{SiPhCl})$ 

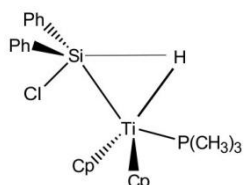
18

 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ 

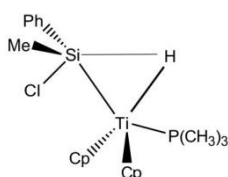
19

 $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiPh}_2)$ 

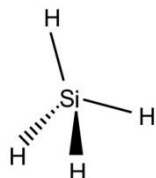
20

 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiPh}_2\text{Cl})$ 

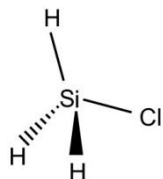
21

 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMePhCl})$ 

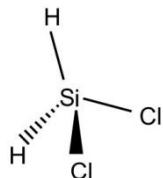
22

 $\text{HSiH}_3$ 

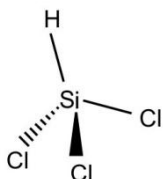
23

 $\text{HSiH}_2\text{Cl}$ 

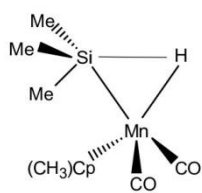
24

 $\text{HSiHCl}_2$ 

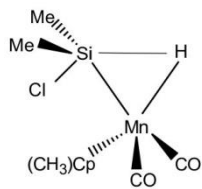
25

 $\text{HSiCl}_3$

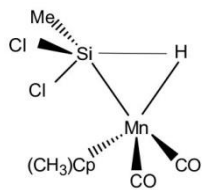
26



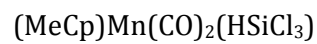
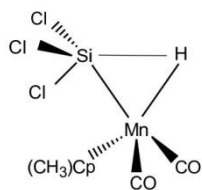
27



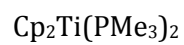
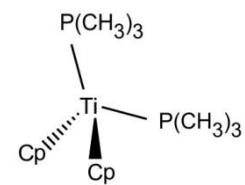
28



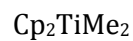
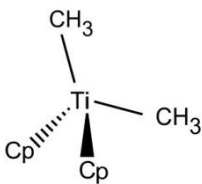
29



30



31



## 11.3 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Summen- formel	Hersteller bzw. Lieferant	Rein- heit	Molare Masse [g/mol]	Aufbereitung und Lagerung
1,4-Dioxan	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Aldrich	99.8%	88.11	Gefahrstoff- schrank
Aceton-d <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> D <sub>6</sub> O	Deutero	99.9%	64.12	Argonbox
Chlorodimethylsilan	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> SiCl	Alfa Aesar	97%	94.62	Gefrierschrank in Argonbox
Chlorodiphenylsilan	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> SiCl	Alfa Aesar	90%	218.75	Argonbox
Chloroform-d <sub>1</sub>	CDCl <sub>3</sub>	Deutero	99.8%	120.38	Molsieb 0.4nm, Argonbox
Chlorphenylsilan	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ClSi	Aldrich	97%	142.66	Gefrierschrank in Argonbox
Dichlorobis(cyclopentadienyl)titan(IV)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> Ti	Aldrich	97%	248,98	Argonbox
Diethylether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Merck	-	74.12	Grubbs-Anlage
Diphenylsilan	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Si	Aldrich	97%	184.31	Argonbox
Flusssäure	HF	Merck	40%	20.01	Gefahrstoff- schrank
Flusssäure	HF	Promochem	>48%	20.01	Gefahrstoff- schrank
Lithium-Aluminium-Deuterid	LiAlD <sub>4</sub>	Deutero	98%	41.98	Argonbox
Magnesiumspäne	Mg	Merck	>99%	24.31	Argonbox
Methanol	CH <sub>4</sub> O	Aldrich	99.8%	32.04	Gefahrstoff- schrank
(Methylcyclopentadienyl)mangan(I)- tricarbonyl	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Mn	Aldrich	-	218.09	Argonbox
Methylmagnesiumiodid 3M in Diethylether	CH <sub>3</sub> MgI	Aldrich	-	166.24	Kühlschrank
n-Buthyllithium 2.5 M in Hexan	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	Alfa Aesar	-	64.06	Gerfrierschrank
n-Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Merck	-	86.18	Grubbs-Anlage
Phenylsilan	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> Si	Alfa Aesar	97%	108.21	Argonbox
Perfluoropolyalkylether viscosity 1800cSt. (Polyether)	[a]	ABCR	-		Argonbox
Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Merck	-	72.11	Grubbs-Anlage
Tetrahydrofuran-d <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> D <sub>8</sub> O	Deutero	99.5%	80.16	Molsieb 0.4nm, Argonbox
Titantetrachlorid	Cl <sub>4</sub> Ti	Aldrich	99.99%	189.68	Gefrierschrank in Argonbox
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Merck	-	92.14	Grubbs-Anlage
Toluol-d <sub>8</sub>	C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	Deutero	99.5%	100.19	Molsieb 0.4nm, Argonbox
Trichlorsilan	HSiCl <sub>3</sub>	Aldrich	-	135.45	Gefrierschrank in Argonbox

Trimethylphosphin 1 M in THF	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> P	Aldrich	-	76.08	Argonbox
Triphenylcarbenium tetrafluoroborat	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>4</sub>	Alfa Aesar	98%	330.13	Gefrierschrank in Argonbox

---

[a] CF<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>



## 11.4 Übersicht der Set- und Isttemperaturen bei den NMR-Messungen

**Tabelle 15** Übersicht über den Zusammenhang der Settemperatur und der durch 4%-iges Methanol in Methanol-d<sub>4</sub> [<sup>112</sup>] kalibrierten Isttemperatur am Gerät MERCURYplus 400 High Resolution System der Fa. VARIAN Deutschland GmbH

eingestellte Temperatur (Settemperatur) [°C]	Probentemperatur (Isttemperatur) [°C]
-80	-90*
-70	-78,9
-60	-68,1
-50	-57,2
-40	-45,9
-30	-34,5
-20	-23,8
-10	-12,5
0	-2,8
10	8,2
20	20
30	*
40	*
50	*
60	*
70	*
80	*
90	*